

**Adsorption von Phosphortrifluorid an
Übergangsmetalloberflächen**

**Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereiches Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München**



Felix Nitschké



1980





Digitized by the Internet Archive
in 2026

Adsorption von Phosphortrifluorid an
Übergangsmetalloberflächen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereiches Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Félix Nitschké
aus Luxemburg
1980

28. NOV. 1980



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. G. Ertl
2. Doz. Dr. J. Küppers

Tag der mündlichen Prüfung: **26. März 1960**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1976 bis Januar 1980 am Physikalisch-Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Leitung von Prof. Dr. G. Ertl und Doz. Dr. J. Küppers durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Ertl und Herrn Doz. Dr. J. Küppers danke ich herzlich für die vielen Ratschläge und die großzügige materielle Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1955 bis
Juni 1955 an der Physikalisch-Chemischen Fakultät der
Maximilians-Universität München unter der Leitung von Prof.
Dr. G. Ertl und Dr. J. Högner durchgeführt.



Herrn Prof. Dr. G. Ertl und Herrn Dr. J. Högner danke
ich herzlich für die vielen Ratschläge und die
unentgeltliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt ferner Herrn Dr. K. Wandelt für die gute
Zusammenarbeit, sowie allen Mitarbeitern unserer Gruppe
für viele anregende Gespräche.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung	1
2. Untersuchungsmethoden	3
2.1. Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie	3
2.1.1. Gasphase	3
2.1.2. Adsorbatschichten an Metalloberflächen	5
2.2. Elektronenenergieverlustspektroskopie	7
2.3. Augerelektronenspektroskopie	8
2.4. Austrittsarbeitsänderung	9
2.5. Beugung niederenergetischer Elektronen	10
2.6. Thermische Desorptionsspektroskopie	11
3. Eigenschaften von Phosphortrifluorid	12
4. Experimenteller Aufbau	18
4.1. Meßvorrichtungen	18
4.2. Probenhalterung	20
5. Probenpräparation	22
5.1. Phosphortrifluorid	22
5.2. Metalle	22
6. Ergebnisse	24
6.1. Photoemission	24
6.1.1. Reine Flächen	24
6.1.2. PF_3 -Adsorption	24
6.2. Diskussion und Vergleich mit den Komplexen	27
6.2.1. Zuordnung der Peaks	27
6.2.2. Zum Metall nichtbindende Orbitale	30
6.2.3. Metall-Phosphorbindung	32
6.2.4. Abhängigkeit der σ -Ankoppelung von der Flächenorientierung	37
6.2.5. Reaktion der Metallelektronen	39
6.3. Austrittsarbeitsänderung	43
6.4. Relaxationsverschiebung	45
6.5. Elektronenenergieverlustspektroskopie	48
6.6. LEED Untersuchungen	53
6.7. Der Haftkoeffizient von PF_3	54
6.8. Chemisches Verhalten des adsorbierten PF_3	56
6.8.1. Allgemeines	56

6.8.2. Adsorptionsenergien	61
6.8.3. Der Zerfall von PF_3 an den Oberflächen	66
7. Kupfer-Nickellegierungen	69
7.1. Vorbemerkungen	69
7.2. Die reinen Flächen	71
7.2.1. Augerelektronenspektroskopie	71
7.2.2. Photoemission	72
7.3. Adsorption von Phosphortrifluorid	74
8. Zusammenfassung	77
Literaturverzeichnis	80

Anhang A Photoemissionsspektren	I
Anhang B Beschreibung des Computerprogrammes zur Verarbeitung der Photoemissionsdaten	XXII

1. Einleitung

Auf der Suche nach den Gesetzen, welche die Chemisorption auf Metallen bestimmen, stellt sich alsbald die Frage, wieviele Metallatome an der Chemisorptionsbindung beteiligt sind. Geometrisch betrachtet, können natürlich nur die wenigen den Adsorptionsplatz definierenden Oberflächenatome an der Bindung teilnehmen. Vom Standpunkt der Elektronenstruktur aus, die letztlich alle Bindungseigenschaften bestimmt, ist die Frage komplexer. Metalle bilden eine Bandstruktur aus mit Elektroneneigenfunktionen, die über den ganzen Kristall delokalisiert sind und deren Struktur wesentlich durch die Periodizität des Kristallgitters bestimmt ist (1). Auf den ersten Blick erscheint es also, als ob eine unendlich große Anzahl von Metallatomen die Chemisorption regieren müßte. Andererseits zeigen photoelektronische Untersuchungen an kleinen Metallaggregaten, daß relativ wenige Atome ausreichen, um eine elektronische Zustandsdichte auszubilden, die derjenigen des makroskopischen Kristalles ähnelt (2,3). Das gleiche Bild liefert auch die Theorie: SCF-X Rechnungen zeigten bereits für Cluster mit 13 Metallatomen eine weitgehende Konvergenz zu den Zustandsdichten ausgedehnter Kristalle (4). Es sieht demnach so aus, als ob wesentliche elektronische Eigenschaften von Metallen in einem lokalen Bild verstanden werden können. Vom Standpunkt der Chemisorptionseigenschaften aus gesehen werden diese Vorstellungen gestützt durch Photoemissionsmessungen an ein- oder mehrkernigen Karbonylkomplexen, bei denen sich zeigte, daß drei bis vier Metallatome ausreichen, um die charakteristischen Merkmale der elektronischen Zustandsdichte von auf ausgedehnten Metalloberflächen adsorbiertem Kohlenoxid aufzuweisen (5,6). Ebenso zeigen schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Adsorbaten große Ähnlichkeiten mit entsprechenden Komplexen (7). Diese Parallelen haben die Theoretiker dazu veranlaßt, als Modelle für die Beschreibung der Chemisorption Cluster von ein paar Metallatomen zu verwenden, an die ein Adsorbatteil-

chen gekoppelt wird (8). Inzwischen wurden mit Hilfe der Matrixisolationstechnik diese Verbindungen auch experimentell zugänglich gemacht. IR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, daß die Eigenschaften des Adteilchens sich mit zunehmender Clustergröße sehr rasch denjenigen des Adsorbats nähern (9,10).

In diesem Zusammenhang erschien es interessant, eine systematische Adsorptionsstudie von einem Liganden anzustellen, von dem eine große Anzahl von nullwertigen, einkernigen Metallkomplexen existiert und untersucht wurde, nämlich Phosphortrifluorid (11).

Die Frage, die beantwortet werden soll, lautet: Wie sehr unterscheidet sich die Bindung von Phosphortrifluorid an einem einzigem Metallatom im Komplex von der an einer ausgedehnten Metalloberfläche? Zusätzlich eröffnet Phosphortrifluorid ein weiteres molekulares Chemisorptionssystem, dessen Untersuchung mehr Licht auf das Phänomen der Adsorption auf Metallen werfen kann.

2. Untersuchungsmethoden

2.1. Ultraviolett- Photoelektronenspektroskopie

2.1.1. Gasphase

Das Prinzip der UV-Photoemissionspektroskopie (UPS) ist einfach: Durch Wechselwirkung mit Photonen genügender Energie $h\nu$ werden Elektronen aus ihren gebundenen Zuständen in Molekülen ionisiert. Die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen wird gemessen. Aus der Energiedifferenz $h\nu - E_{\text{kin}}$ ergibt sich für die Bindungsenergie der Elektronen:

$$E_b = h\nu - E_{\text{kin}}$$

E_b ist die Differenz der Energie des Ions in dem jeweils erzeugten Zustand zum Grundzustand des Moleküls:

$$E_b = E_{\text{Ion}} - E_{\text{Grund}}$$

Die Diskussion der Photoemissionsspektren erfolgt allerdings meist durch Assoziieren der Strukturen im Spektrum mit den Molekülorbitalen (MO's) aus Einelektronentheorien. Nach Koopmans' Theorem entsprechen die negativen Orbitalenergien der Hartree-Fock Rechnungen den Ionisierungsenergien der Moleküle. Diese Aussage gilt allerdings nur für geschlossenschalige Systeme und unter der Voraussetzung, daß sich bei der Ionisierung die Verteilung der restlichen Elektronen nicht ändert. In Wirklichkeit jedoch bewirkt das durch den Photoemissionsprozeß entstandene Loch in der Elektronenhülle eine Verzerrung ("Relaxation") dieser, wodurch die Energie des Ions gegenüber dem eingefrorenem Zustand abgesenkt wird. Die gemessenen Ionisierungsenergien sind dementsprechend immer etwas niedriger als das Koopmans'sche Theorem aufgrund einer Rechnung im Hartree-Fock Limit voraussagt, speziell bei stark lokalisierten Molekülorbitalen.

Die Differenz wird Relaxationsenergie genannt. Nichtsdestoweniger hat sich das Molekülorbitalbild als qualitativ richtig für die Interpretation von UP-Spektren gezeigt, insbesondere, wenn man homologe Systeme betrachtet. Umgekehrt liegt die besondere Bedeutung der Photoemissionsspektroskopie in der Tatsache, daß sie die für das Verständnis der chemischen Bindung so nützlichen MO's - im Rahmen von Koopmans' Theorem - experimentell zugänglich macht.

Gelegentlich tauchen in den UP-Spektren Peaks auf, welche nicht mit einem Molekülorbitalbild erklärt werden können. Solche Peaks sind auf Mehrelektronenprozesse zurückzuführen, d.h. neben der Ionisierung hat das Photon gleichzeitig einen elektronischen Übergang innerhalb des Moleküls angeregt. Mehrelektronenprozesse können speziell bei Ionisation aus inneren Valenzschalen dominieren und somit das Einteilchenbild der Photoemission zusammenbrechen lassen (12).

Aber nicht nur die Elektronenstruktur der Moleküle bildet sich in den UP-Spektren ab. Da das Ion selten die gleiche Geometrie wie die neutrale Spezies aufweist, werden bei der Ionisation gemäß dem Franck-Condon Prinzip Molekülschwingungen angeregt. Bei genügend hoher apparativer Auflösung können diese als Schwingungsfineinstruktur beobachtet werden, ansonsten zeigen sie sich in einer mehr oder minder asymmetrischen Verbreiterung der Photoemissionspeaks. Aus einer Analyse der Schwingungsfrequenzen kann ein Rückschluß auf den Bindungscharakter des emittierenden Orbitals gezogen werden. Die Energie des Überganges zum Schwingungsgrundzustand des Ions wird adiabatische Ionisierungsenergie genannt. Der intensivste Peak in den UP-Spektren entspricht dagegen dem Übergang in den Schwingungszustand, der mit dem Ausgangszustand am stärksten überlappt. Dies ist meist gleichbedeutend mit der klassischen Aussage, daß sich die Geometrie des Moleküls bei Ionisierung nicht ändert. Dieser Übergang wird vertikal genannt. Ist die Schwingungsstruktur in den Photoemissionsspektren nicht gut aufgelöst, so können nur vertikale Ionisierungspotentiale angegeben werden.

2.1.2. Adsorbatschichten an Metalloberflächen

Die Photoemission aus an Metalloberflächen adsorbierten Molekülen wird im Prinzip von den gleichen Gesetzen regiert wie in der Gasphase. Bedingt durch die Anwesenheit des metallischen Festkörpers treten jedoch zwei wichtige Unterschiede auf.

Durch den Meßvorgang (Abb. 2.1) sind die Bindungsenergien der Elektronen nurmehr relativ zum Fermi-niveau des Substrates zu erhalten, gemäß:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_b, E_F - e\Phi_{\text{Sp.}}$$

Bindungsenergien von Elektronen in Adteilchen werden deswegen immer relativ zum Fermi-niveau des Substrats angegeben. Um die absolute Bindungsenergie der Elektronen, d.h. bezogen auf Vakuumniveau, zu erhalten, muß man die Austrittsarbeit der Probe hinzuaddieren, sofern sie bekannt ist. Diese kann man zwar prinzipiell aus der Lage der Abrißkante des UP-Spektrums relativ zum Fermi-niveau ermitteln, jedoch, abgesehen von experimentellen Schwierigkeiten (die Lage der Abrißkante ist vom Nachweiswinkel abhängig (13)) ist die Wahl der Abrißkante als Nullpunkt der kinetischen Energie bei Adsorbaten nicht anwendbar, weil die Adsorption meist mit einer Änderung der Austrittsarbeit verbunden ist. Da diese Austrittsarbeitsänderung eine Funktion der Bedeckung ist, würde dies zu einer physikalisch unsinnigen Abhängigkeit des Ionisierungspotentials vom Bedeckungsgrad führen. Hagstrum schlug vor, die Austrittsarbeit der vollbelegten Probe als beste Näherung an die Potentialverhältnisse der adsorbatbedeckten Oberfläche zu nehmen (14), während Broughton und Perry (15) umgekehrt das Potential der reinen Fläche für maßgeblich halten. Keine Lösung wurde bislang allgemein akzeptiert.

Ein zweiter spezifischer Effekt bei der Photoemission aus Adsorbatschichten wird durch die Präsenz freibeweglicher Metallelektronen hervorgerufen. Ein durch Photoionisation ent-

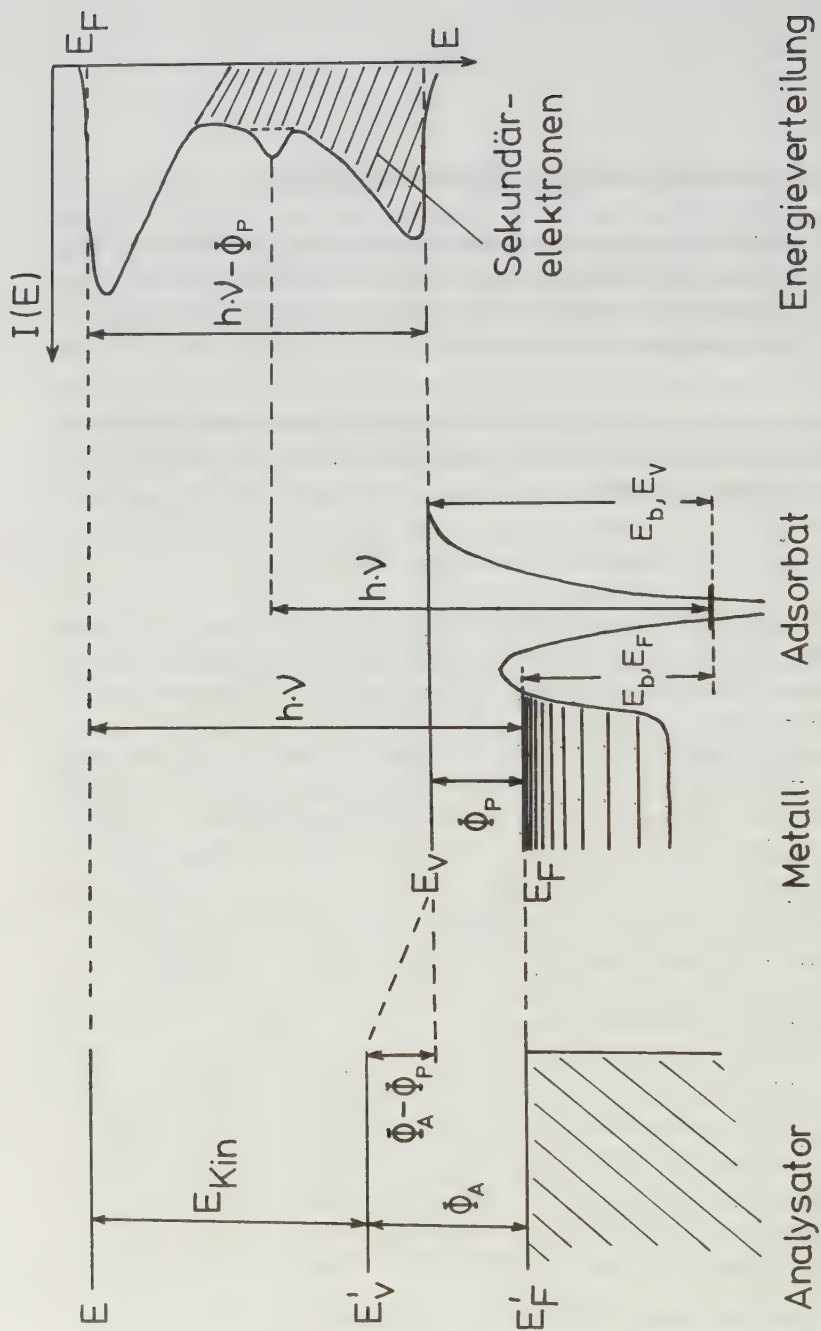


Abb. 2.1 Entstehung eines Spektrums und Energiebilanz bei der UP-Spektroskopie von Festkörperoberflächen

standenes positives Loch in der Valenzschale des Adteilchens induziert eine Polarisationsladung im Metall, die mit dem Loch attraktiv wechselwirkt und eine energetische Absenkung des Ions zur Folge hat. Dementsprechend findet man für die Valenzelektronenbindungsenergien von molekularen Adsorbaten durchwegs einen um 1-3 eV niedrigeren Wert als in der Gasphase. Diese Größenordnung wurde auch von Gadzuk in mehreren theoretischen Behandlungen des Problems gefunden (16,17,18). Diese sogenannte (extramolekulare) Relaxationsenergie ist dem Wesen nach mit der oben beschriebenen Relaxation bei der Hartree-Fock Theorie identisch, nur daß sie in diesem Falle im Prinzip gemessen werden kann.

Durch Tunneln von Metallelektronen in das positive Loch wird die Lebensdauer des Adsorbat-Ions verkürzt, was zu einer Verbreiterung der Photoemissionspeaks führt. Die typische Peakbreite bei chemisorbierten Molekülen beträgt etwa 1 eV (Halbwertsbreite). Dementsprechend kann keine Vibrationsfeinstruktur aufgelöst werden. In einer neueren Arbeit untersuchte Gadzuk (19) die mögliche Auswirkung einer kurzen Lebensdauer des Ions auf die Schwingungsanregung beim Photoemissionsprozeß. Er kam zum Schluß, daß, da die Lebensdauer des Ions kürzer als eine Schwingungsperiode ist, die Schwingungsstruktur stark reduziert wird oder ggf. verschwindet, d.h. nur noch eine, stark verbreiterte Linie beobachtet wird, die etwa dem vertikalen Übergang der Gasphase entspricht. Ein Vergleich von Adsorbat mit Gasphasenspektren muß daher über die vertikalen Ionisierungspotentiale erfolgen.

2.2. Elektronenenergieverlustspektroskopie

Bei dieser Spektroskopie (abgekürzt EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy) werden Oberflächen mit Elektronen beschossen und die Energieverteilung der reflektierten Elektronen gemessen. Dabei stellt man fest, daß der Primärstrahl eine gewisse Anzahl von charakteristischen Energieverlusten erlit-

ten hat, welche sich im Auftreten von Elektronenintensitäten unterhalb der Energie des Primärstrahles manifestieren. Ursache solcher Verluste ist z.B. die Anregung von Plasmonen oder Interbandübergängen bei Festkörpern (1) sowie, bei Adsorbaten, von Einelektronenübergängen aus besetzten in leere Orbitale (20). Die inelastische Streuung erfolgt dabei vornehmlich über langreichweitige Wechselwirkungen zwischen dem elektrischen Dipol des Überganges und der Ladung des einfallenden Elektrons (21). Nach Rubloff (22) kommt dazu noch eine für Oberflächen spezifische Auswahlregel, die besagt, daß nur Dipolübergänge senkrecht zur Oberfläche hohe Intensität haben sollen, solche parallel zur Oberfläche hingegen durch Bildkrafteffekte unterdrückt werden. Diese Regel konnte von Netzer et al. experimentell bestätigt werden (23).

Für diese Arbeit wurden EELS-Experimente mit einer Varian Augereinrichtung durchgeführt, die aus einem CMA Analysator und einer konzentrischen Elektronenkanone bestand.

2.3. Augerelektronenspektroskopie

Beschießt man Atome mit Elektronen oder Röntgenquanten hoher Energie, so können Elektronen aus inneren Schalen herausgeschossen werden, sofern deren Bindungsenergie kleiner ist als die Energie der anregenden Strahlung. Das so erzeugte angeregte Ion relaxiert, indem ein Elektron aus einer äußeren Schale das Loch auffüllt. Die dabei frei werdende Energie kann entweder als Röntgenquant emittiert werden (Röntgenfluoreszenz) oder auf ein weiteres Elektron übertragen werden, das emittiert wird. Der letzte Prozeß ist als Augereffekt bekannt. Die kinetische Energie der Augerelektronen beträgt:

$$E(WXZ) = E(W) - E(X) - E(YX)$$

$E(WXY)$ ist die Energie des Elektrons, das, nach vorausgegangener Ionisierung in der Schale W und nachfolgendem Über-

gang eines Elektrons von X nach W aus der Schale Y emittiert wird. Sie hat für jedes Atom einen charakteristischen Wert. Diese Tatsache, sowie der relativ einfache Aufbau eines entsprechenden Spektrometers machten die Augerelektronenspektroskopie (AES) zu einer Standardmethode der Oberflächen-elementaranalyse (24).

Für die vorliegende Arbeit stand ein kommerzielles Varian CMA-Gerät (Cylindrical Mirror Analyser) mit konzentrischer Elektronenkanone zur Verfügung.

2.4. Austrittsarbeitsänderung

Die Austrittsarbeit eines Metalles ist definiert als die Mindestenergie, die nötig ist, um ein Elektron aus einem Metall ins Vakuum zu bringen. Vakuum heißt hier der Bereich außerhalb der Probe der weit genug von der Oberfläche entfernt ist, um elektrostatische Wechselwirkungen des betrachteten Elektrons mit dem Festkörper auszuschließen, jedoch, gemessen an den makroskopischen Dimensionen des Kristalls, nahe an der Oberfläche ist. Die Austrittsarbeit ist dann gegeben durch:

$$\Phi = \delta\Phi - \bar{\mu}$$

$\bar{\mu}$ ist das chemische Potential der Elektronen gemessen am mittleren inneren Potential des Kristalles und $\delta\Phi$ steht für den Anstieg des Potentials beim Durchqueren der Oberfläche, hervorgerufen durch die Asymmetrie der Ladungsverteilung an der Oberfläche. $\delta\Phi$ hängt von der mikroskopischen Rauheit der Oberfläche ab (26), und ist verantwortlich für die unterschiedliche Austrittsarbeit von Flächen verschiedener Orientierung. Adsorption bewirkt meist einen Ladungstransfer zwischen Metall und Adteilchen, so daß sich das Oberflächenpotential und damit die Austrittsarbeit ändert. Für die makroskopisch gemessene Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi$ gilt:

$$\Delta\Phi = n_s \mu_s / \epsilon_0$$

Dabei ist n_s die Zahl der Adteilchen pro Flächeneinheit, μ_s das Dipolmoment des Oberflächenkomplexes und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Austrittsenergieänderungen kann man leicht messen, indem man z.B. die Abtriebskante von Photoemissionsspektren verfolgt.

2.5. Beugung niederenergetischer Elektronen

Nach de Broglie ist ein Elektronenstrahl der Energie E mit einer Wellenlänge λ korreliert nach:

$$\lambda = \sqrt{150/E} \quad (\text{\AA}), \text{ wenn } E \text{ in (eV)}$$

Demnach besitzen Elektronen mit Energien um 100 eV Wellenlängen in der Größenordnung der Gitterkonstanten von Kristallen und werden von diesen gebeugt. Für senkrechten Elektreneinfall folgt aus den Bragg-Bedingungen für die Reflexionswinkel φ mit Interferenzmaxima aus einem zweidimensionalen Gitter:

$$\sin\varphi = 1/d_{h,k} \cdot \lambda$$

h, k sind die Laue-Indizes, $d_{h,k}$ der Abstand der Streuzentrenreihen in h, k -Richtung. Wegen der geringen Eindringtiefe niederenergetischer Elektronen genügt eine zweidimensionale Betrachtung. Die Beugungsbilder können auf einem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht werden.

Bilden Adsorbatmoleküle ein periodisches Gitter aus, das in einfacher Beziehung zum Gitter der Metalloberfläche steht, so wird es nach der Wood'schen Nomenklatur klassifiziert (27), welche die Gitterabstände der Adstruktur im Verhältnis zu den Grundgitterabständen und unter Angabe des etwaigen Winkels beider Gitter zueinander definiert. Für eine detaillierte

Beschreibung dieser, LEED (Low Energy Electron Diffraction) genannten Methode sei auf das Buch von Ertl und Küppers (24) verwiesen.

Für die LEED-Untersuchungen wurde eine Vier-Gitter LEED-Optik der Fa. VG verwendet.

2.6. Thermische Desorptionsspektroskopie

Eine einfache Methode zur Untersuchung der Bindungsenergie von adsorbierten Molekülen stellt die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) dar. Dabei wird die Probe kontinuierlich aufgeheizt und die pro Zeiteinheit desorbierende Teilchenzahl gemessen, sei es über den Partialdruck des Gases mittels eines Massenspektrometers, oder durch Messen des Restbedeckungsgrades mit einer geeigneten Methode unmittelbar an der Oberfläche. Die Desorptionsrate bei einer bestimmten Temperatur T ist gegeben durch:

$$-dn/dt = \nu_m \cdot n^m \cdot \exp(-E_d/RT)$$

wobei ν der Frequenzfaktor ist, n die Zahl der adsorbierten Teilchen, m die Reaktionsordnung und E_d die Aktivierungsenergie der Desorption. Bei nicht aktivierter Adsorption ist $E_d = E_a$, die Adsorptionsenergie. Durch Differentiation dieser Gleichung und unter Berücksichtigung der Maximumsbedingung erhält man nach Redhead einen Ausdruck für die Adsorptionsenergie als Funktion des Desorptionsmaximums (43):

$$E_a/RT_m = \ln(\nu/b) + \ln(T_m/\ln(\nu/b))$$

für Desorption erster Ordnung. T_m ist die Temperatur der maximalen Desorptionsrate, b die Heizrate. Zur Bestimmung der Adsorptionsenergie muß freilich der Frequenzfaktor ν bekannt sein, der auf eine andere Art ermittelt werden muß.

3. Eigenschaften von Phosphortrifluorid

Phosphortrifluorid bildet eine ganze Klasse von stabilen nullwertigen Übergangsmetallkomplexen. In dieser Beziehung übertrifft es sogar noch das Kohlenmonoxid. Aus diesem Grunde wurde es als Testligand für diese Arbeit gewählt. PF_3 ist ein giftiges Gas, das mit Luft in Gegenwart von Stickoxid als Katalysator zu POF_3 verbrennt. Es ist pyramidal gebaut, mit einem FPF-Winkel von $97,7^\circ$ und einem PF-Abstand von $1,569 \text{ \AA}$ (28) (Abb. 3.1). Das höchste besetzte Orbital in PF_3 , $8a_1$, ist ein "einsames Elektronenpaar" am Phosphor, das als s-p Hybrid das Molekül zu einer σ -Donorbindung zu Metallen befähigt. Eine π -Rückbindung aus den Metall-d Orbitalen stellt man sich in das $7e$ Orbital vom PF_3 vor, welches vornehmlich P 3p Charakter besitzt, mit einem Beitrag von P 3d Orbitalen (29,30).

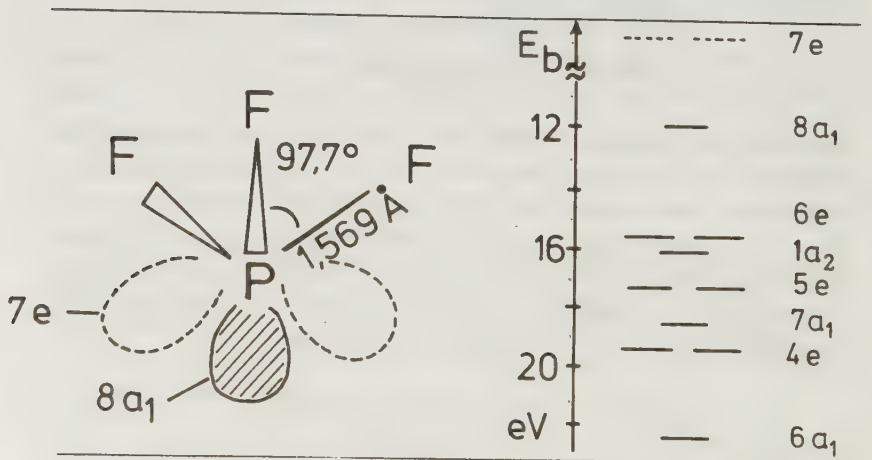


Abb. 3.1 Geometrie und Valenz-MO Schema von PF_3

Die elektronegativen Fluoratomen haben die Funktion durch Stabilisierung der Phosphororbitale die Donoreigenschaften des Moleküls abzuschwächen und die π -Akzeptorkapazität zu erhöhen. Der Bindungsmechanismus von PF_3 an Metallatome ist damit analog zu dem des Kohlenoxids (11). Die Stärke dieser beiden Bindungen ist auch vergleichbar. Während auf indirektem, chemischem Wege nicht entschieden ist, welcher der beiden Liganden - CO oder PF_3 - gegenüber von Metallatomen der stärkere Akzeptor ist (11,31), deuten Photoemissionsuntersuchungen der Metall-d Orbitalenergien in Komplexen auf eine insgesamt größere elektronenanziehende Wirkung von PF_3 hin (32). Insgesamt jedoch sollen beide Liganden in der Bindung zum Metall im wesentlichen neutral bleiben, d.h. es findet kein großer Elektronenübertritt vom Metallatom zum Liganden statt (33). Damit ist eine wesentliche Voraussetzung gegeben für eine sinnvolle Untersuchung der Frage, wieviel Metallatome notwendig sind, um eine Chemisorptionsbindung zu charakterisieren. Da bei Komplexen mehrere Liganden auf ein Metallatom kommen, bei der Chemisorption auf einer dichtgepackten Fläche dagegen höchstens einen, würde, falls die Metall-Ligandbindung nicht im wesentlichen neutral wäre, eine Diskrepanz in der Elektronenstruktur beider Systeme bereits dadurch entstehen, daß im ersteren Falle eine erheblich größere Ladungsakkumulation im Metallatom auftreten würde.

Phosphortrifluorid bildet mit allen Metallen der sechsten bis achten Nebengruppe des Periodensystems stabile Komplexe (11). Diese gehorchen alle der Edelgasregel, d.h. sie enthalten soviel PF_3 -Moleküle, wie das Metallatom Elektronenpaare zum Erreichen der nächsten Edelgasschale benötigt. Besitzt das Zentralatom eine ungerade Zahl von Elektronen, so kann ein stabiles Molekül durch Absättigen des freien Spins mit einem Wasserstoffatom zu einem Hydridotrifluorophosphin-Komplex erhalten werden.

Die thermische Stabilität der Komplexe nimmt von links nach rechts im Periodensystem ab. Von oben nach unten tritt ein Stabilitätsminimum bei den 4d Metallen auf. So zersetzt sich

$\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$ bereits bei 250 K, während $\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$ bis 570 K stabil ist (11). Die Komplexe zerfallen dabei unter Abscheidung des Metalles und Freisetzung des Liganden. Die thermische Stabilität zeigt jedoch wenig Korrelation mit den Metall-Ligand Bindungsenergien. Der Nickelkomplex ist z.B. mit einer Zersetzungstemperatur von 428 K thermisch labiler als der Chromkomplex, thermochemische Messungen ergaben jedoch, daß die Ni-PF_3 Bindung mit 147 kJoule/Mol stabiler ist als die vom Chrom mit 107 kJoule/Mol. Auch die größere Stabilität der PF_3 - gegenüber der CO-Komplexe bedeutet nicht notwendigerweise eine geringere Bindungsenergie der letzteren. Für die Chrom- und Nickelkomplexe beider Liganden sind die jeweiligen Bindungsenergien nahezu identisch (34).

In einem anderen Punkt unterscheidet sich PF_3 als Ligand jedoch grundsätzlich von CO: während Kohlenoxid in Clusterverbindungen Brückenplätze zwischen zwei und mehreren Metallatomen einnehmen kann (35), und diese Geometrie auf Oberflächen zu dominieren scheint, ist von PF_3 bislang kein solches Verhalten bekannt. Phosphortrifluorid bindet sich anscheinend bevorzugt an nur ein Metallatom.

Die beiden letzten Punkte machen PF_3 als Testsystem besonders interessant. Die ähnliche Bindungsenergie wie beim CO macht es als Modells substanz für dieses in der Praxis bedeutungsvolle Gas verwendbar, und die Abwesenheit einer Tendenz zur Brückenbindung läßt beim Vergleich mit einkernigen Metallkomplexen nicht von vornherein Abweichungen aufgrund unterschiedlicher Bindungsgeometrien in der Komplex- und Adsorbatbindung erwarten.

Das Hauptanliegen dieser Arbeit ist die Photoelektronenspektroskopische Untersuchung von PF_3 adsorbiert auf Übergangsmetallen im Vergleich zu den Komplexen. Daher sollen jetzt die Ergebnisse der publizierten UPS-Untersuchungen an den Komplexen kurz besprochen werden. Abb. 3.2 zeigt die He I Gasphasen-UP-Spektren von PF_3 sowie von den Komplexen

$\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$ und $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$, die einer Arbeit von Bassett et al. entnommen wurden. Beim freien PF_3 werden die Emissionsmaxima gemäß dem Koopmans'schen Theorem mit steigendem Ionisierungspotential folgenden Orbitalen zugeordnet: $8a_1$, $6e+1a_2$, $5e$, $7a_1$ und $4e$ (siehe auch Abb. 3.1). Das Orbital $8a_1$ entspricht, wie schon gesagt, dem einsamen Elektronenpaar am Phosphor. Die Orbitale $6e$, $1a_2$ und $5e$ werden aus Fluor 2p Orbitalen gebildet und sind vornehmlich nichtbindend. Die Niveaus $7a_1$, $4e$ sowie $6a_1$ - letzteres ist nur in HeII-Spektren zu sehen - stellen dagegen die Phosphor-Fluor Bindungsorbitale dar (36,37). Bei der Komplexbildung wird das $8a_1$ Niveau durch Delokalisierung über das Metallatom energetisch abgesenkt. Wie aus Abb. 3.2 hervorgeht, ist die Größe dieser Stabilisierung von der Natur des Metalles abhängig. Das Auftreten zweier Peaks in diesem Bereich beim tetraedrischen Nickelkomplex wird einer Ligandenfeldaufspaltung der $8a_1$ Niveaus nach t_2 und a_1 zugeordnet (36). Das $7a_1$ Orbital wird ebenfalls energetisch abgesenkt, so daß es mit dem $4e$ zur Überlappung kommt. Die restlichen Orbitale, soweit sie im HeI-Spektrum zu sehen sind, werden durch die Komplexbildung nur wenig beeinflusst. Dies gilt insbesondere für den $1a_2+6e$ Peak, der höchstens um $\pm 0,1$ eV verschoben wird. Das eben gesagte gilt für die Photoemissionsspektren sämtlicher einkerniger PF_3 -Komplexe, mit oder ohne Wasserstoff, soweit sie bekannt sind (39). Die Invarianz der energetischen Lagen der nichtbindenden Peaks bestätigt die Erkenntnis, wonach PF_3 im Komplex im wesentlichen neutral sein soll (36). Das $8a_1$ Orbital hingegen wird je nach Metall unterschiedlich abgesenkt, und zwar zunehmend stark von links nach rechts und von oben nach unten im Periodensystem.

Zwei theoretische Studien befaßten sich bislang mit der Bindung von PF_3 an Übergangsmetallen. Eine CNDO Rechnung von Savariault et al. (40) für die Komplexe $\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$, $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ und $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ bestätigte qualitativ die experimentellen Befunde sowie den weitgehenden unpolaren Charakter der Metall-Ligandbindung. Diese Studie zeigt auch PF_3 als insgesamt

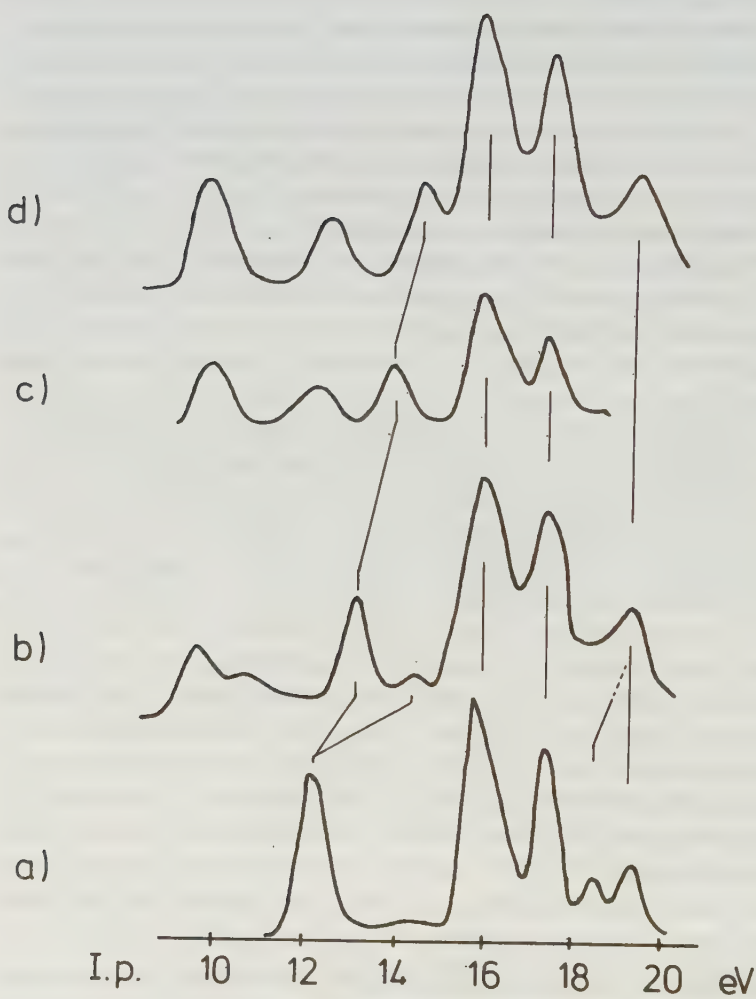


Abb. 3.2 Gasphasen-He I-Spektren

a) PF₃, b) Ni(PF₃)₄, c) Pd(PF₃)₄, d) Pt(PF₃)₄

stärkeren Elektronenakzeptor als CO. Eine zweite Studie stammt von Itoh und Kunz (41) und ist eine "ab initio" Rechnung unter Verwendung von Pseudopotentialen als Ersatz für die inneren Schalen der Atome. Betrachtet wurde die Ankopplung jeweils eines PF_3 -Moleküls an die 3d Metalle Cr, Fe, Co, Ni. Auch hier werden die Trends gut wiedergegeben, jedoch wird für PF_3 eine geringere Akzeptorstärke als für Kohlenoxid gefunden. Allerdings verwendeten die Autoren keine 3d-Funktionen am Phosphor, welche die Akzeptoreigenschaft von PF_3 erhöhen würden.

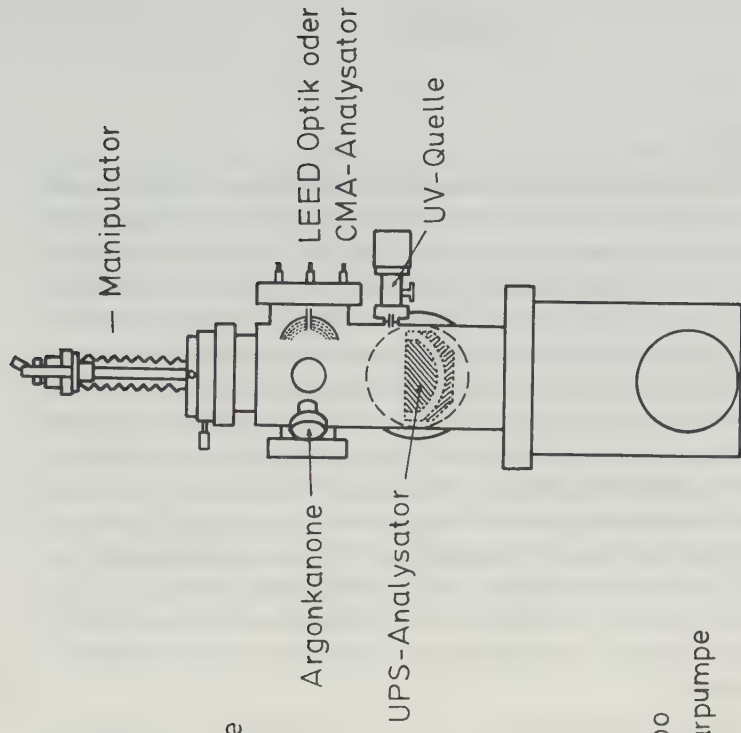
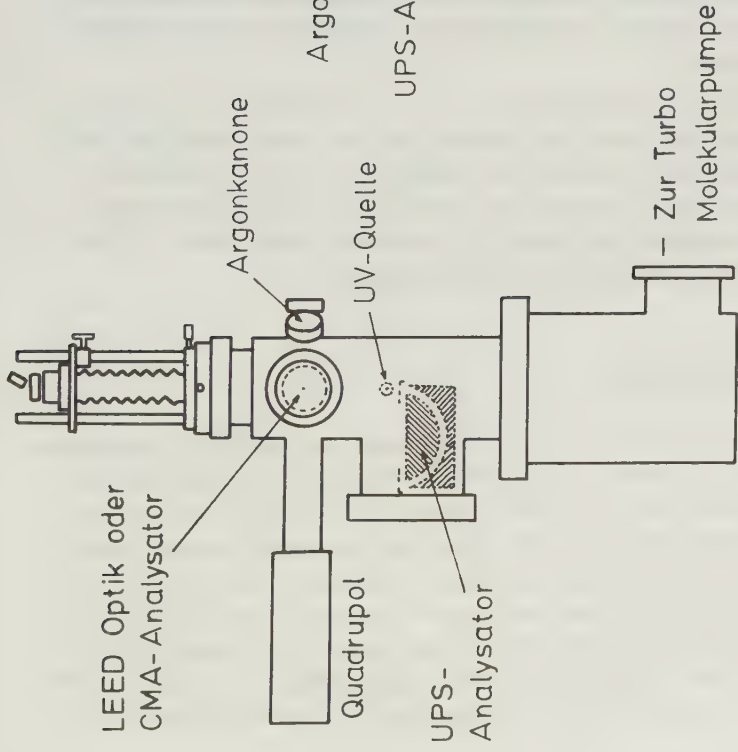
Von Blyholder und Sheets liegt, soweit bekannt, bisher die einzige experimentelle Untersuchung zur Adsorption von PF_3 auf verschiedenen, vornehmlich 3d Metallen vor (42). Sie verwendeten auf Öl aufgedampfte Filme, die infrarotspektroskopisch untersucht wurden. Dabei fanden sie eine gute Übereinstimmung der Schwingungsfrequenzen im Adsorbat mit den entsprechenden Komplexen.

4. Experimenteller Aufbau

4.1. Meßvorrichtungen

Die Untersuchungen wurden in einer Metall-Ultrahochvakuumanlage der Firma VG durchgeführt. Das Pumpsystem bestand aus einer Turbomolekularpumpe (Balzers) mit nachgeschalteter Öldiffusionspumpe zur Verbesserung des Wasserstoffpartialdruckes und einer zweistufigen Rotationspumpe als Vorstufe. Zur kurzfristigen Verringerung des Restgasdruckes war eine Titansublimationspumpe eingebaut. Nach Ausheizen betrug der Enddruck etwa 10^{-10} Torr. Die Druckmessung im UHV-Bereich wurde mittels eines Ionisationsmanometers vorgenommen. Zum Einlassen von Gasen dienten Dosierventile (leak valves) der Firmen Varian und VG.

Die Meßeinrichtungen waren in zwei Ebenen im Rezipienten eingebaut (Abb. 4.1). Im oberen Teil war ein Quadrupolmassenspektrometer (VG Q7) zur Analyse des Restgases montiert. Daneben konnte wahlweise eine Vier-Gitter LEED-Optik (VG) oder ein CMA Augersystem der Fa. Varian installiert werden. Die untere Ebene diente ausschließlich der Photoemissionsspektroskopie. An der Rückseite der Kammer war eine Gasentladungslampe angebracht, welche über eine Quarzkapillare mit dem UHV-System verbunden war. Zum Aufrechterhalten des Ultrahochvakuums bei Betrieb der Lampe wurde letztere in zwei Stufen differentiell gepumpt, in der ersten über eine Rotationspumpe, in der zweiten über eine Öldiffusionspumpe mit vorgeschalteter Kühlfalle und Rotationspumpe. Der Druck in der Meßkammer bei brennender Lampe konnte so unter 10^{-8} Torr Helium gehalten werden. Zur Erzeugung der UV-Strahlung wurde ausschließlich mit Helium gearbeitet. Dieses wurde vor Einlaß über eine mit Stickstoff gekühlte Sorptionsfalle gereinigt. Die intensivste Linie im Emissionsspektrum des neutralen Heliums hat eine Energie von 21.22 eV. Sie wird HeI-Strahlung genannt. Bei verringertem Gasdruck kann man auch die Emission des He^+ Ions anregen. Die Energie dieser HeII-Linie liegt



bei 40.81 eV.

Zur Energieanalyse der Photoelektronen diente ein 150° Kugelanalysator mit einem mittleren Radius von 10 cm, der zur Vermeidung von Kontamination aus dem Restgas mit Gold beschichtet war. Der Winkel zwischen Photonenstrahl und Nachweisrichtung war fest und betrug 90° . Der Analysator wurde mit konstanter Transmissionsenergie betrieben, während die eigentliche Energieanalyse mittels eines retardierenden resp. beschleunigendem Feldes zwischen Probe und Analysator erfolgte. Die Auflösung betrug etwa 0.3 eV bei 20 eV Durchlaßenergie. Wegen der inhärenten Breite der Photoemissionspeaks war eine weitere Verbesserung des Auflösungsvermögens nicht sinnvoll. Nur bei HeI-Spektren wurde eine Transmissionsenergie von 5 eV gewählt, um wegen der hohen Intensität dieser Linie eine Übersteuerung der Zählelektronik zu verhindern. Die Elektronen wurden durch ein Channeltron-Elektronenvervielfältiger nachgewiesen.

Zum Generieren des Sweeps, Zählen der Elektronen und nachfolgendem Speichern und Verarbeiten der Daten wurde ein Prozeßrechner pdp-11/10 der Fa. Digital Equipment verwendet. Die erforderliche Betriebssoftware wurde im Rahmen dieser Arbeit erstellt. Im Anhang B findet man eine Liste der Kommandos nebst Beschreibung des Programms.

4.2 Probenhalterung

Die Proben wurden durch Punktschweißen an zwei Wolframdrähten ($\phi=0.25$ mm) befestigt, welche ihrerseits an zwei Molybdänsteher angeschweißt wurden (ϕ 2mm) die in je einem Kupferblock verankert waren. Das Ganze war an einem Keramikplättchen aufgeschraubt und an einem Manipulator befestigt. Der Manipulator ließ einen senkrechten Hub von etwa 20 cm zu, um die Probe zwischen den beiden Meßebenen zu transportieren. Außerdem war eine Kippvorrichtung eingebaut, mit deren Hilfe man die Probe für UPS-Untersuchungen in einen Winkel von 45°

gegen Analysator und Lampe neigen konnte. Zur Kühlung der Probe waren zwei voneinander und von Masse isolierte U-förmige Kupferleitungen im Manipulator eingezogen, mit deren Hilfe man flüssigen Stickstoff bis dicht an die Probe bringen konnte. Zur Aufrechterhaltung der Beweglichkeit wurde der thermische Kontakt über angelötete kurze Kupferlitzen zu den Kupferblöcken der Probenhalterung hergestellt. Mit dieser Vorrichtung konnten problemlos und routinemäßig Temperaturen bis unter 100 K an der Probe erzielt werden. Durch Stromzuführung über die gleichen Leitungen konnten die Wolframdrähte direkt geheizt werden. Der überstrichene Temperaturbereich lag damit zwischen 100 und 1500 K. Die Temperatur wurde über ein Chromel-Alumel Thermoelement gemessen, das an der Rückseite der Kristalle angepunktet war.

5. Probenpräparation

5.1. Phosphortrifluorid

PF_3 wurde von der Fa. Strem Chemicals in einer kleinen Stahlflasche bezogen. Die Reinheit war zu 98% PF_3 angegeben, mit Beimischung von O_2 , AsF_3 sowie POF_3 . Das Gas wurde an einem UHV-Pumpstand in eine Druckdose umgefüllt. Dabei wurde die Stahlflasche in Trockeneis/Methanol gekühlt, um die schwerer flüchtigen Bestandteile AsF_3 und POF_3 auszufrieren. Nach Abfüllung von PF_3 wurde die Druckdose mit flüssiger Luft gekühlt, wobei das PF_3 auskondensierte, und anschließend wurde kurz evakuiert, um den Sauerstoff zu entfernen. Das Massenspektrum zeigte danach keine Spuren von Verunreinigung und entsprach dem von Torgerson et al publiziertem Spektrum (44).

5.2 Metalle

Untersucht wurden folgende Oberflächen: polykristallines Chrom, $\text{Fe}(111)$ und (110) , $\text{Ni}(111)$, $\text{Cu}(110)$, $\text{Ru}(001)$, $\text{Pd}(110)$ und (111) , $\text{Ir}(100)$, $\text{Pt}(111)$ sowie drei Kupfer-Nickellegierungen. Die Proben waren orientierte und polierte Einkristallscheibchen (mit Ausnahme von Chrom) von etwa einem Millimeter Dicke. Die angegebene Reinheit betrug 99,99–99,999%. Nach Einbau wurden die Proben zunächst mehrere Stunden mit Argon oder Xenonionen beschossen (Strahlenergie 3kV, 10–15 μA Strom) um Oberflächenkontaminationen zu entfernen. Dann wurden generell mehrere Sputter- und Temperzyklen angeschlossen, wobei die Proben auf die höchste zulässige Temperatur geheizt wurden. In der Regel blieb nach einem solchen Prozeß nur Kohlenstoff als Verunreinigung zurück. Bei Nickel konnte der Kohlenstoff durch kurzes Tempern bei 800 K entfernt werden. Die Edelmetalle wurden durch Sauerstoffadsorption oder durch Tempern in Sauerstoffatmosphäre und nachfolgendem Hochheizen bis zur Desorption des Sauerstoffes reaktiv vom Kohlenstoff

befreit. Die Eisenproben mußten zum Teil wochenlang bei 600 K gesputtert werden, um das Volumen an Kohlenstoff zu verarmen. Einige Prozent Kohlenstoffverunreinigung auf den Eisenflächen ließen sich jedoch nicht entfernen. Das polykristalline Chrom mußte mehrere Stunden bei 1300 K getempert werden, um Stickstoff auszugasen. Dann konnte es durch Ionenbeschuß weitgehend gereinigt werden. Die Einkristalle wurden, wenn nötig, nach der Reinigung einige Minuten bei 800 K getempert, um die durch Ionenbeschuß entstandenen Schäden auszuheilen. Die Reinheit der Proben wurde mit AES oder durch Ausbilden charakteristischer LEED Überstrukturen nach Adsorption von CO oder H₂ überprüft.

Nach der Reinigungsprozedur zeigt die Ir(100)-Fläche eine Rekonstruktion der Oberfläche, die durch die Ausbildung einer 5x1 LEED Überstruktur gekennzeichnet ist. Nach Michel (45) kann diese Rekonstruktion aufgehoben werden, wenn die Oberfläche bei ca. 700 K mit Sauerstoff belegt wird. Läßt man den Sauerstoff bei dieser oder tieferer Temperatur mit Wasserstoff abreagieren, so erhält man die nichtrekonstruierte, freie 100-Fläche, die bis 800 K stabil ist. Beide Flächen wurden zur Untersuchung herangezogen.

Die Ru(001)-Fläche erwies sich als leicht gestuft, mit einer Stufendichte von etwa 10%, was aber die Messungen nicht beeinflusste.

Die Reinigungsprozedur der Kupfer-Nickellegierungen wird später in dem entsprechendem Abschnitt beschrieben.

6. Ergebnisse

6.1. Photoemission

6.1.1. Reine Oberflächen

Die Abbildungen in Anhang A zeigen als unterste Kurve die HeI- und HeII-Spektren der reinen Oberflächen. Sie stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein (45-51). Das HeI-Spektrum von Chrom entspricht dem von Gewinner et al. (52), die die (111)-Fläche untersucht haben. Bei letzterem Spektrum tritt jedoch ein zusätzlicher Peak bei 5.3 eV unter E_F auf. Unser HeII-Spektrum zeigt eine breite Schulter bei 5.3 eV. HeI-Messungen an polykristallinem Chrom von Eastman (53) zeigen einen intensiven Peak bei 6 eV, der jedoch nicht mehr zur d-Bandstruktur gerechnet wurde. Die dort abgebildete Bandstrukturrechnung zeigt nur eine d-Bandbreite von 4.2 eV. Bei der Struktur um 5.3 eV unterhalb E_F handelt es sich möglicherweise um Reste von Sauerstoff oder Stickstoff, die nicht vollständig entfernt werden konnten. Das Auger-spektrum hingegen zeigte keinen Sauerstoff- oder Stickstoff-peak mehr, so daß die Verunreinigung sehr geringfügig sein muß.

6.1.2. PF_3 -Adsorption

Vor Adsorption von PF_3 wurden die Proben auf ca. 100 K abgekühlt, mit Ausnahme der Fe(110)-Probe, die nur auf 200 K abgekühlt werden konnte und der Pd(111)-Fläche, die bei Raumtemperatur untersucht wurde. Dann wurde in sukzessiven Dosen PF_3 adsorbiert und die Entwicklung des Spektrums bis zur Sättigung der Oberfläche verfolgt. Die HeII- sowie HeI-Spektren der gesättigten Oberflächen, sowie die Differenzspektren zu den sauberen Oberflächen sind in Anhang A zusammengefaßt.

Allen Metallen gemeinsam ist das Erscheinen von fünf zusätzlichen Peaks (a,b,c,d,e) im HeI-Spektrum nach Adsorption von PF_3 . Bei den Metallen mit schmalen d-Band liegen diese Maxima alle im Bereich des strukturlosen, flachen Untergrundes unterhalb der d-Bandemission. Die HeI-Spektren zeigen nur vier Peaks, da das Niveau bei 15-16 eV unter dem Fermi-niveau in oder jenseits der Abrisskante des Spektrums liegt. Bei allen Proben außer Pd(110) wachsen die PF_3 -induzierten Strukturen kontinuierlich mit der Belegung, ohne daß sich die Peaklagen relativ zum Fermi-niveau erkennbar verändern. Auf der Pd(110)-Fläche hingegen verschieben sie sich mit zunehmender Bedeckung zu kleineren Bindungsenergien relativ zu E_F . Extrapoliert man auf den Bedeckungsgrad null, so ergibt sich eine Gesamtverschiebung von etwa 0.5 eV. Ein solches Verhalten ist bislang vor allem bei physisorbierten Spezies beobachtet worden (54). Bei der nichtrekonstruierten Ir(100)-Fläche ist Peak a im UP-Spektrum beider Linien kaum zu erkennen, weil er stark mit dem d-Band des Iridiums überlappt. Bei der Fe(111)-Fläche tritt bereits bei 100 K in geringem Maße Zerfall von PF_3 auf, wie durch eine Schulter oberhalb von Peak b zu erkennen ist (siehe auch Kap. 6.8.1). Dadurch wird Peak a teilweise überdeckt. Da Peak a in den HeI-Spektren besser ausgeprägt ist, wurde er an Hand dieser Daten folgendermaßen entfaltet: Durch leichtes Heizen der Probe wurde ein weiterer Zerfall des PF_3 induziert. Der "Zerfalls-peak" wird dadurch größer und Peak a kleiner. Dieses Spektrum wurde vom 100 K Spektrum abgezogen. Deutlich erscheint jetzt Peak a allein. Das PF_3 -Spektrum auf der Chromoberfläche erscheint weniger gut aufgelöst als auf den anderen Metallen. Dies ist sicherlich auf die polykristalline Natur dieser Probe zurückzuführen: Die Oberfläche besteht aus Kristalliten unterschiedlicher Orientierung und damit verschiedener Austrittsarbeit. Das PF_3 -Spektrum ist somit zusammengesetzt aus Einzelspektren, die eine unterschiedliche Lage zum Fermi-niveau einnehmen. Die Pd(111)-Spektren wurden in einem winkelauflösenden UP-Spektrometer aufgenommen. Wegen der gerin-

HeII

Peck	Cr poly.	Fe (111)	Fe (110)	Ni (111)	Cu (110)	Ru (001)	Pd (110)	Pd (111)	5x1 Ir (100)	1x1 Ir (100)	Pt (111)
a	5,88	-	6,20	6,51	7,06	6,27	6,51	-	6,90	7,06	7,69
b	9,25	8,86	8,39	8,86	9,72	8,63	8,75	-	8,82	8,71	9,18
c	10,74	10,06	9,67	10,17	10,90	9,88	10,04	-	10,16	10,12	10,47
d	12,43	12,21	11,76	12,20	13,02	11,92	12,00	-	12,27	12,16	12,63
e	15,65	15,33	14,94	15,35	16,16	15,14	15,25	-	15,45	15,37	15,84

HeI

a	5,88	6,01	6,27	6,55	-	6,27	6,43	6,8	7,06	-	7,61
b	9,10	8,78	8,39	8,76	-	8,47	8,47	8,8	8,67	8,47	9,02
c	10,47	10,26	9,92	10,16	-	9,96	10,12	10,4	10,27	10,08	10,66
d	12,63	12,37	12,00	12,35	-	12,16	12,12	-	12,43	12,20	12,78

Tabelle 6.1 Ionisierungsenergien (eV) vom adsorbierten PF₃ relativ zu E_F

gen Akzeptanz des Analysators und der schwachen Intensität der HeII-Strahlung konnten nur HeI-Spektren gewonnen werden.

In Tabelle 6.1 sind die Bindungsenergien der Peaks a-e relativ zu E_F aufgelistet. Um möglichst genaue Werte zu erhalten, wurden von den HeII-Spektren jeweils mehrere nacheinander aufgenommen und digital aufaddiert. In den so erzeugten, rauscharmen Spektren ließen sich die Ionisationspotentiale auf 0,05 eV genau bestimmen.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Bindungsenergien aus den HeI-Spektren um maximal 0,2 eV von denen aus den HeII-Spektren abweichen. Diese kleine Diskrepanz kann hervorgerufen werden von unterschiedlichen Wirkungsquerschnitten bei der Ionisation aus verschiedenen Orbitalen, die in einem Peak nicht aufgelöst sind. Dadurch verschiebt sich der Schwerpunkt der Emissionsbande. Dieser Aspekt wird im nächsten Kapitel noch einmal behandelt. Daneben beeinflußt auch der Untergrund die Peaklagen. Im HeI-Spektrum liegen die meisten Peaks über einem stark ansteigendem Untergrund von Sekundärelektronen, der dazu noch durch die PF_3 -Adsorption beeinflußt wird. Bei der weiteren Diskussion soll daher vor allem auf die HeII-Spektren zurückgegriffen werden.

6.2 Diskussion und Vergleich mit den Komplexen

6.2.1. Zuordnung der Peaks

Um eine Zuordnung der Photoemissionspeaks zu den entsprechenden Orbitalen des freien PF_3 zu treffen, wurden in Abb. 6.1 die HeI- und HeII-Spektren des freien PF_3 (37) über diejenigen von PF_3 adsorbiert auf Fe(110) gezeichnet, und zwar derart, daß die jeweils intensivsten Peaks zur Deckung gebracht wurden. Die Energieskalen der Gasphasenspektren wurden dazu um etwa 7.5 eV verschoben. Die Zuordnung ist unmittelbar: Peak a entspricht dem einsamen Elektronenpaar am Phosphor

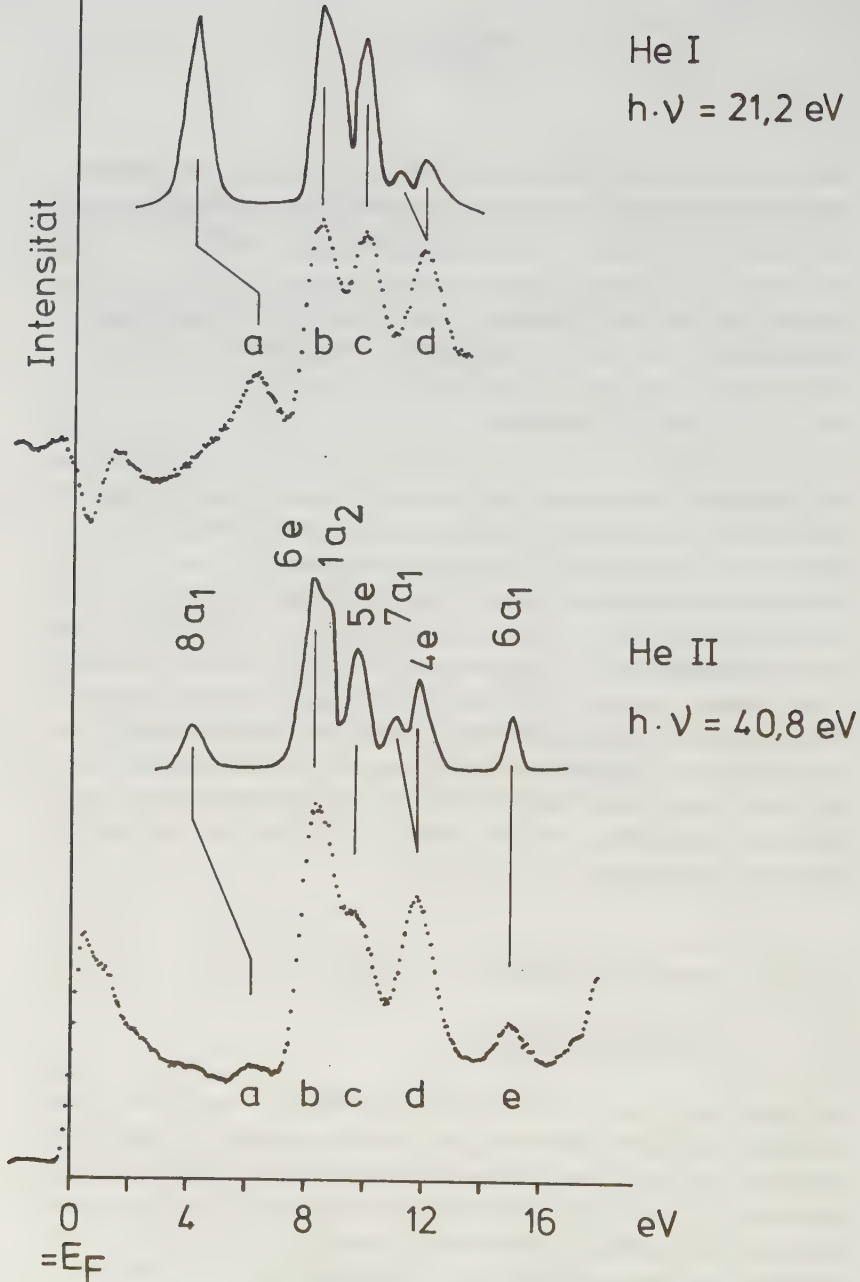


Abb. 6.1 Zuordnung der Photoemissionspeaks bei Fe(110).
 Die Skalen der Gasphasenspektren sind um ca. 7,5 eV
 verschoben. He I: Differenzspektrum

($8a_1$); die Peaks b und c den Fluororbitalen $6e+1a_2$ und $5e$; die Peaks d und e den bindenden Orbitalen $7a_1+4e$ sowie $6a_1$. Der unterschiedliche Intensitätsverlauf in den HeI-Spektren von Gasphase und Adsorbat ist sicherlich auf unterschiedliche Spektrometerauslegungen zurückzuführen.

Um die Ionisierungspotentiale von adsorbiertem PF_3 mit denen der Komplexe zu vergleichen, müßte man die absoluten Bindungsenergien, d.h. relativ zum Vakuumniveau, bestimmen. Neben der im Kapitel über Photoemission besprochenen Schwierigkeit bei der Wahl der effektiven Austrittsarbeit verzerren auch noch Relaxationseffekte das Bild. Um beiden Schwierigkeiten aus dem Weg zu gehen, soll eine interne Referenz in den Adsorbatspektren gewählt werden. Hierzu bietet sich Peak b an. Dieser Peak, der aus einsamen Elektronenpaaren am Fluor zusammengesetzt ist, wird durch Komplexbildung nur um maximal $\pm 0,1$ eV verschoben, da die entsprechenden Orbitale weder an der Phosphor-Fluor noch an der Phosphor-Metall Bindung beteiligt sind. Im HeII-Spektrum des freien PF_3 sind die beiden Komponenten dieses Peaks andeutungsweise aufgelöst und gleich intensiv, wogegen im HeI-Spektrum die niederenergetische Komponente überwiegt und der Peak asymmetrisch ist. Da die HeII-Spektren des Adsorbats den Peak b nicht auflösen, wird zum Vergleich der Mittelwert aus den $6e$ und $1a_2$ Energien der Gasphase gewählt. Weil beide Komponenten gleich intensiv sind, ist keine Verschiebung durch die geringere Auflösung an der Oberfläche zu erwarten. Wenn HeI-Daten benötigt werden, wird der entsprechende HeI-Gasphasenwert (15,88 eV) verwendet. Wegen der Asymmetrie dieses Peaks in der Gasphase im Gegensatz zu dem an der Oberfläche ist das Verfahren jedoch nicht so genau.

Ein direkterer Weg würde darin bestehen, sich auf den entsprechenden Peak der Komplexe zu beziehen. Hierbei treten jedoch zusätzliche Schwierigkeiten auf. So ist in der Arbeit von Head et al. (39) für den $6e+1a_2$ Peak des Eisenkomplexes ein höherer Wert als für die Rutheniumverbindung angegeben, obwohl in den abgebildeten Spektren die Situation sich umge-

kehrt darstellt. Die Spektren sind auch weniger gut aufgelöst als die vom freien PF_3 . Eine Peakverbreiterung kann z.B. durch Wechselwirkung der PF_3 -Gruppen untereinander hervorgerufen werden. Außerdem sind alle Komplexspektren - im Gegensatz zu den Adsorbatspektren - mit der HeI-Linie aufgenommen worden. Die Wahl des $6e+1a_2$ Peaks des freien PF_3 als Referenzniveau wird sich im Verlauf der weiteren Diskussion als sehr brauchbar erweisen. Mit Hilfe dieser Referenz wurden für die Tabelle 6.2 alle Adsorbatbindungsenergien auf "Gasphase" umgerechnet. Es muß an dieser Stelle jedoch noch einmal betont werden, daß es sich hierbei nicht um die absoluten Bindungsenergien handelt, da bei diesem Verfahren die Relaxationsenergie nicht berücksichtigt wurde. Auf diese wird in Kapitel 6.4 gesondert eingegangen.

6.2.2. Zum Metall nichtbindende Orbitale

Vergleicht man die Ionisationspotentiale vom adsorbierten PF_3 mit denen des freien Moleküls, so stellt man fest, daß die meisten Werte innerhalb 0,1 eV übereinstimmen. Damit ist gezeigt, daß das Auswerteverfahren über die innere Referenz sinnvoll ist. Das gleiche Verhalten, nämlich wenig Veränderung im Energiebereich über 15 eV, zeigen auch die Komplexe (36,39). Das $7a_1$ -Orbital dagegen ist völlig verschwunden, ein Sachverhalt, der schon bei den Komplexen beobachtet wurde. Dort wird das Orbital bei der Bindung energetisch abgesenkt und überlappt dann mit dem $4e$ -Niveau. In Analogie zum Spektrum des Adduktes $\text{PF}_3 \cdot \text{BH}_3$ (55), wo dieses Orbital durch Wechselwirkung mit dem tieferliegendem B 2s Niveau destabilisiert wird, schlugen Basset et al. als Erklärung eine stabilisierende Wechselwirkung mit den Metall-d Elektronen sowie mit dem dem später zu diskutierendem σ -Donororbital $8a_1$ vor, das die gleiche Symmetrie besitzt und bei der Bindung abgesenkt wird. Diese Erklärung stimmt auch mit dem Befund überein, daß die $4e+7a_1$ Emission bei Adsorption auf Chrom um 0,22 eV höher liegt als das $4e$ Niveau im freien Molekül. Diese Ab-

	PF ₃	Cr poly	Fe (111)	Fe (110)	Ni (111)	Cu (110)	Ru (001)	Pd (110)	Pd (111)	5x1 Ir (100)	1x1 Ir (100)	Pt (111)
8a ₁	12,27	12,73	13,1 ^I	13,91	13,75	13,44	13,74	13,86	13,9 ^I	14,18	(14,45)	14,61
6e	15,88											
1a ₂	16,30	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1	15,88 ^I	16,1	16,1	16,1
5e	17,46	17,59	17,30	17,38	17,41	17,28	17,35	17,39	17,5 ^I	17,44	17,51	17,39
7a ₁	18,60											
4e	19,50	19,28	19,51	19,46	19,44	19,40	19,39	19,35	-	19,55	19,55	19,55
6a ₁	22,55	22,50	22,57	22,65	22,61	22,54	22,61	22,60	-	22,73	22,74	22,76

1
31
1

Komplex

8a ₁	12,84	13,08	13,17 t ₂	-	12,8	13,7	14,18	14,54
			14,65 a ₁		13,25			
			13,54 m		13,65			
					13,25 m			

I Helium-I Werte

Tabelle 6.2 Ionisierungspotentiale des adsorbierten PF₃, auf Gasphasenwerte umgerechnet (eV)

weichung wird danach durch eine geringere Absenkung des $7a_1$ Orbitals hervorgerufen, bedingt durch eine schwächere Ankoppelung ans Metall, wie sie auch beim $8a_1$ Orbital gefunden werden wird. Bei allen anderen Metallen erscheint dieses Niveau mit dem $4e$ Orbital weitgehend entartet. Das Orbital $6a_1$, sonst innerhalb 0,1 eV in Übereinstimmung mit dem freien Molekül, ist bei den $5d$ Metallen Platin und Iridium um ca. 0,2 eV abgesenkt. Dieses Orbital ist im PF_3 stark bindend (37). Da es aus Symmetriegründen am Phosphor hauptsächlich $3s$ Charakter haben muß, wird eine Verkürzung der P-F Bindung eine Vergrößerung des Orbitalüberlapps und damit eine Absenkung dieses Niveaus bewirken. In der Tat ist im Platinkomplex eine Verkürzung dieser Bindung um 0,023 Å beobachtet worden (d_{PF} , PF_3 : 1,569 Å, $Pt(PF_3)_4$: 1,546 Å), wogegen der Nickelkomplex nur eine Verkürzung um 0,008 Å aufweist (28). Demnach wäre auch an der Pt- und Ir-Oberfläche die PF Bindung verkürzt. Hervorgerufen wird diese Verkürzung durch eine stärkere Delokalisierung der $8a_1$ Elektronen über das Metall bei diesen Elementen (siehe nächster Abschnitt). Da dieses Orbital im PF_3 einen signifikant antibindenden Charakter hat (30), zieht seine teilweise Entleerung eine Stärkung der Phosphor-Fluorbindung nach sich. In diesem Energiebereich verhält sich PF_3 an Metalloberflächen also wie im entsprechenden Komplex.

6.2.3. Metall-Phosphorbindung

Nach allgemeiner Vorstellung wird die σ -Donorbindung vom PF_3 ans Metall durch das einsame Elektronenpaar $8a_1$ betätigt. In der Tabelle 6.2 sind die IP's dieses Orbitals nach Adsorption auf den verschiedenen Metallen aufgeführt und denen aus den Komplexen gegenübergestellt. Erwartungsgemäß ist das $8a_1$ Niveau gegenüber dem freien PF_3 energetisch abgesenkt. Diese Stabilisierung erstreckt sich über einen Bereich von 0,5 eV beim Chrom bis zu 2,3 eV auf der Pt(111)-Fläche. Damit ist bewiesen, daß PF_3 mit dem Phosphor an die Oberflächen gebun-

den ist, in der gleichen Weise wie in den Komplexen. Im allgemeinen zeigt sich auch die gleiche Tendenz zur stärkeren Stabilisierung des Donororbitals, wenn man im Periodensystem von links nach rechts und von oben nach unten geht. Eine bemerkenswerte Ausnahme bildet hierbei die Fe(110) Oberfläche, bei der das Donororbital anomal stark abgesenkt wird. Im folgenden seien die Metalle im einzelnen besprochen.

Chrom

Auf Chrom zeigt das $8a_1$ Orbital von allen gemessenen Metallen die geringste Absenkung. Chrom stellt damit den schlechtesten σ -Akzeptor dar. Dieser Befund steht im Einklang mit der Beobachtung am Komplex $\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$. Die Elektronenbindungsenergien im Adsorbat und im Komplex stimmen auf 0,1 eV überein (12,73 vs. 12,84 eV).

Fe(111)

Da sich bei dem HeII-Spektrum der $8a_1$ Peak nicht festlegen ließ, ist in der Tabelle nur der entsprechende Wert aus dem HeI-Spektrum aufgeführt. Er befindet sich mit 13,1 eV in bestem Einklang mit den 13,08 eV im Komplex $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$.

Ni(111)

Die Emission aus der Phosphor-Metall σ -Bindung liegt bei 13,75 eV. Beim tetraedrischen $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ ist diese Bande nach a_1 und t_2 aufgespalten (36). Der Peak bei 14,65 eV wird dem a_1 - und der bei 13,17 eV dem dreifach entartetem t_2 -Orbital zugeordnet. An der Oberfläche tritt eine solche Ligandenfeldaufspaltung nicht auf. Um den Komplex mit dem Adsorbat zu vergleichen, kann man ein gewichtetes Mittel aus den t_2 - und a_1 -Orbitalen bilden, um so den Schwerpunkt der Bindungsenergie zu erhalten. Diese theoretische Bande liegt dann bei 13,54 eV und reiht den Nickelkomplex in die Serie zunehmenden IP's bei steigender Ordnungszahl der 3d-Komplexe ein (39). Diese Zahl steht in guter Übereinstimmung mit den 13,75 eV auf der Oberfläche.

Ru(001)

Im Gegensatz zum Eisenkomplex zeigt $\text{Ru}(\text{PF}_3)_5$ eine Ligandenfeldaufspaltung der M-P σ -Bindung. Diese beiden Komplexe sind mutmaßlich trigonal-bipyramidal (56). Ihre D_{3h} -Symmetrie diktiert eine Transformation der $8a_1$ Orbitale nach $2a_1$, e' und a_2'' . Im Spektrum werden nur drei Banden aufgelöst. Eine Gewichtung ist daher nicht möglich. Head et al. schätzten einen Mittelwert von 13,25 eV (39). Dies ist ca. 0,5 eV weniger als die 13,74 eV auf der Oberfläche. Die tiefste Bande im Komplex liegt bei 13,65 eV. Die P-M Bindung an der Oberfläche liegt damit in etwa noch im Bereich der Bindung im Komplex, die Ankoppelung im Adsorbat ist jedoch eindeutig stärker als bei einem einzelmem Atom.

Pd(110), Ir(100), Pt(111)

Die Komplexe $\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$, $\text{HIr}(\text{PF}_3)_4$ und $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$ zeigen nur eine vom $8a_1$ Orbital abgeleitete Bande bei 13,7, 14,18 und 14,54 eV, die sehr gut mit den entsprechenden Maxima im Adsorbat bei 13,86, 14,18 und 14,61 eV übereinstimmen. Allerdings erwarten Basset et al. (36), daß die Metall-Ligand σ -Bindung bei den Ni-Homologen Pd und Pt im Komplex ebenfalls eine Ligandenfeldaufspaltung zeigt, und die energetisch tieferliegende a_1 Linearkombination von den Fluororbitalen überdeckt wird. Die Bande, die man in den Pd- und Pt-Komplexen sieht, entspräche dann dem t_2 Niveau. Theoretische Rechnungen nach der Pseudopotentialmethode von Osman et al. (57) sowie "ab initio" von Demuyne (58) an den Molekülen $\text{M}(\text{CO})_4$, $\text{M} = \text{Ni}$, Pd und Pt bestätigen die Orbitalsequenz $a_1 > t_2$ bei Ni, wie sie auch eine simple Ligandenfeldbetrachtung nahelegt. Die Pseudopotentialmethode ergibt für Pd eine Verringerung der Aufspaltung, und für Pt eine Umkehrung der Orbitalsequenz. Die "ab initio" Rechnung fordert auch für Pd eine Umkehrung der Orbitalreihenfolge. Es ist also nicht möglich eine qualitative Vorhersage zu machen, ob und wie sehr die $8a_1$ Orbitale im Pd und Pt-Komplex aufgespalten sind. Es ist gut denkbar, daß alle Banden in einer zusammenfallen, so wie es

bei vielen anderen PF_3 -Komplexen geschieht (39) und wie es der Vergleich mit der Oberfläche nahelegt. Angesichts der großen Verschiebung von der Nickel- zur Platinoberfläche (nahezu 1 eV) erscheint eine nur zufällige Übereinstimmung unwahrscheinlich.

Der Trend der IP's des $8a_1$ Orbitals, innerhalb der 3d Periode vom Chrom zum Nickel zuzunehmen, wird von den Pseudopotentialrechnungen von Itoh und Kunz an Hand von Modellen mit jeweils einem Metallatom und einem Liganden bestätigt (41). Danach reflektiert dieser Effekt die zunehmende Bindungsenergie der 4s sowie 3d Elektronen. Die Ankoppelung an das Metall geschieht nach dieser Rechnung hauptsächlich über dessen 4s Orbital. Innerhalb der Triade Ni, Pd und Pt sind die $8a_1$ Energien bei Ni und Pd beinahe gleich, beim Pt jedoch um fast ein eV tiefer. Zur Diskussion dieses Punktes sind in Tabelle 6.3 die experimentellen $(n-1)d$ und ns Ionisierungsenergien aufgeführt, die Bassett et al. durch Gewichtung über alle auftretenden Konfigurationen errechnet haben. Die Energien der d-Elektronen sind für die Konfiguration d^{10} angegeben, die der s-Elektronen für die Konfiguration d^9s^1 , beide mit dem Endzustand d^9 . Die Energien der d-Orbitale von

	<u>Ni</u>	<u>Pd</u>	<u>Pt</u>	
$(n-1)d^{10} \rightarrow (n-1)d^9$	5,88	8,51	8,62	eV
$(n-1)d^9ns^1 \rightarrow (n-1)d^9$	7,54	7,44	8,75	eV

Tabelle 6.3 Mittlere IP's für die freien Metallatome

Pd und Pt sind nahezu identisch, und deutlich größer als für Ni. Dagegen ist die Energie des s-Niveaus im Ni und Pd gleich, wogegen sie beim Pt um mehr als ein eV größer ist. Die Energie des $8a_1$ Orbitals reflektiert als eindeutig die Lage der

s-Niveaus, so daß die Ankoppelung auch in dieser Gruppe vornehmlich über diese Orbitale erfolgen sollte.

Bei den Komplexen stellt sich freilich die Frage nach dem Gewicht der verschiedenen Metallorbitale anders. Die Beteiligung von s- und d-Orbitalen ist durch die Symmetrie der Anordnung der Liganden im Komplex festgelegt. So kann bei den tetraedrischen Verbindungen die a_1 Linearkombination der Donororbitale der Liganden nur mit dem s-Orbital des Metalles wechselwirken, während dessen d-Elektronen nur mit dem t_2 -Satz der Ligandenorbitale positiv überlappen können. Der Bindungsmechanismus im Komplex unterscheidet sich insofern von dem im Adsorbat. Um so bemerkenswerter ist die gute Übereinstimmung der Lage des Donororbitals in vielen Fällen. Offensichtlich sind die mittleren s-d-Beteiligungen in beiden Fällen gleich.

Cu(110)

Kupfer besitzt eine vollständig aufgefüllte 3d Schale und ein zusätzliches 4s Elektron. Damit ist es kein eigentliches Übergangsmetall mehr. Vom nullwertigen Kupfer sind keine Komplexe mit PF_3 oder CO bekannt. Lediglich in der Edelgasmatrix kann man Addukte von Kupfer und Kohlenoxid nachweisen (9). Dabei kann ein Kupferatom bis zu drei CO-Moleküle anlagern. Auf der anderen Seite zeigt ein CO-Molekül "adsorbiert" an einem Cluster aus drei Cu-Atomen bereits ein Infrarotspektrum, das dem von auf kompaktem Kupfer adsorbierten CO entspricht. PF_3 adsorbiert auf Cu(110) mit einer erheblich niedrigeren Bindungsenergie als auf den Übergangsmetallen (siehe Kap. 6.8.2), ähnlich wie CO (51). Das UP-Spektrum von PF_3 auf Cu(110) zeigt die gleichen Merkmale wie auf den Übergangsmetallen, d.h. es treten bei Adsorption keine wesentlichen Veränderungen in den Fluororbitalen und Phosphor-Fluorbindungen ein, bis auf das Verschwinden des $7a_1$ Orbitals, und das $8a_1$ Niveau wird energetisch abgesenkt. Letzteres ist um 0,3 eV weniger stark stabilisiert als auf der Nickelfläche, jedoch deutlich stärker als in den thermisch stabilen Chrom- und Ei-

senkomplexen. Die Ankoppelung an die Cu-Oberfläche ist damit ähnlich stark wie bei den Übergangsmetallen. Allyn et al. (59) fanden für CO auf Cu(100) mit winkelaufgelöster Photoemission, daß das Donororbital 5σ um einige Zehntel eV weniger stark abgesenkt ist als auf einer Nickelfläche, ähnlich wie bei PF_3 . Kohlenoxid adsorbiert auf Kupfer zeigt jedoch im Photoemissionsspektrum eine ganz andere Struktur als auf den Übergangsmetallen (60,61). Diese Tatsache hat in der Literatur zu einer Diskussion über die besondere Natur der Chemisorptionsbindung am Kupfer geführt (51,59-63). Die große Ähnlichkeit der PF_3 -Spektren auf Cu mit denen auf den Übergangsmetallen zeigt jedoch, daß kein prinzipieller Unterschied im Bindungsmechanismus bestehen muß. Die Diskussion dieses Punktes wird in Kapitel 6.8.2 wieder aufgenommen.

6.2.4. Abhängigkeit der σ -Ankoppelung von der Flächenorientierung

Die meisten der untersuchten Metalle kristallisieren im kubisch - flächenzentrierten Gitter. Alle diese Metalle zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen Adsorbat und Komplex bezüglich der σ -Ankoppelung. Da die untersuchten Proben zudem unterschiedliche Flächenorientierungen aufweisen, ist keine signifikante Flächenabhängigkeit der σ -Ankoppelung zu erwarten. Zur Probe wurde eine Pd(111)-Fläche untersucht und mit Pd(110) verglichen. Obwohl nur ein HeI-Spektrum mit hohem Untergrund gewonnen werden konnte, zeigt sich insbesondere durch direkten Vergleich der HeI-Spektren in der relativen Lage der PF_3 -Peaks zueinander eine vollkommene Übereinstimmung mit der Pd(110)-Fläche. Die Änderung der lokalen Symmetrie sowie die Erhöhung der Koordinationszahl der Oberflächenatome von 7 auf 9 hat also keinen erkennbaren Einfluß auf die Ankoppelung des Liganden, genausowenig wie die unterschiedlichen Austrittsarbeiten der beiden Flächen (5,6 (111) vs. 5,0 eV (110) cf Kap. 6.4 und Lit. 79). Bei der Ir(100)-Fläche wurde neben der thermodynamisch stabilen, rekonstru-

ierten 5x1 Fläche auch die Adsorption auf der unrekonstruierten 1x1 Fläche untersucht. Leider ist die $8a_1$ -Emission hier nur schwach ausgeprägt und überlappt stark mit dem d-Band des Substrates, so daß die Position nicht mit großer Sicherheit festgelegt werden kann. Die gefundene geringfügig stärkere Ankoppelung (14.45 vs. 14.18 eV) mag somit ein Artefakt sein.

Anders sieht es mit den kubisch - innenzentrierten Metallen Chrom und Eisen aus. Bei der polykristallinen Chromprobe ist der $8a_1$ -Peak nahezu doppelt so breit wie der entsprechende Peak z.B. auf Ruthenium, während der energetisch tiefstliegende $6a_1$ -Peak nur etwa 10% breiter ist. Die $8a_1$ Emission setzt sich bei Chrom möglicherweise aus mehreren Peaks zusammen, die gegeneinander verschoben sind. Dieser Effekt muß dann durch eine unterschiedlich starke Ankoppelung an die unterschiedlich orientierten Oberflächen des Polykristalls hervorgerufen werden. Daß eine solche Flächenabhängigkeit existieren kann, zeigen am deutlichsten die Daten für Fe-Oberflächen. Das Donororbital des PF_3 auf Fe(110) liegt bei umgerechnet 13.91 eV, das ist 0,8 eV tiefer als auf Fe(111) und im Fe-Komplex. Die Wechselwirkung des $8a_1$ Orbitals mit der am dichtesten gepackten Fe(110)-Fläche ist also bedeutend stärker als mit der offenen Fe(111). Es ist freilich kaum vorstellbar, daß lediglich die Erhöhung der Koordinationszahl von 4 (111) auf 6 (110) der obersten Atomlage einen solchen dramatischen Effekt auf die Ankoppelung des Liganden haben kann. Die Erklärung muß sicher in der Elektronenstruktur der beiden Flächen gesucht werden. Dies muß einer quantenmechanischen Untersuchung überlassen bleiben. Es ist jedoch nicht erstaunlich, daß gerade bei einem bcc-Metall eine solche Strukturabhängigkeit auftritt. Dieser Gittertyp ist aufgrund von gerichteten Valenzen nicht dichtest gepackt, und es ist daher plausibel, daß eben die Richtung der Bindung im Metall einen Einfluß auf die "freien Valenzen" an der Oberfläche hat.

6.2.5. Reaktion der Metallelektronen

Die bisherige Diskussion der Chemisorptionsbindung beschränkte sich auf die Ligandenorbitale. Bei der Bindung an Übergangsmetalle spielen aber die Metall-d-Elektronen eine große Rolle, besonders im Rahmen des π -Rückbindungsmodells. Die Vorgänge im d-Band der Metalle sollen daher im folgenden betrachtet werden. Die augenfälligste Veränderung im UP-Spektrum der Metalle bei Adsorption von PF_3 ist eine teilweise starke Dämpfung der d-Bandemission. Dabei ist meist nicht das ganze Band gleichmäßig betroffen. Bei den Metallen, die ein Emissionsmaximum unmittelbar unter der Fermikante haben, wird dieses besonders stark gedämpft. Außerdem ist der Rückgang der Emission in den HeI- und HeII-Spektren meist unterschiedlich ausgeprägt. An der Fe(110)-Fläche beträgt er ca. 50% beim HeII-Spektrum, bei der HeI-Linie dagegen nur ca. 20%, gemessen an der Fermikante. Bei der Ni(111)-Fläche dagegen tritt bei der HeII-Strahlung keine allgemeine Dämpfung auf; mit HeI beträgt sie dagegen ca. 40%. Diese Beobachtungen zeigen, daß es sich bei diesem Phänomen nicht um eine energetische Umverteilung der Elektronen im Metall handeln kann, vor allem auch, weil an keiner Stelle der d-Bänder eine Emissionszunahme die Abnahme kompensiert. Diese Erscheinung ist bei molekularer Chemisorption allgemein. Nach Doyen und Ertl (64) handelt es sich um einen Interferenzeffekt zwischen den Übergangsmomenten für die Adorbitale und die d-Zustände, der bei Photonenenergien unter 50 eV zu einer Dämpfung der d-Bandemission führt. Eine detaillierte Analyse der d-Bandspektren unter dem Aspekt einer adsorptionsinduzierten elektronischen Reorganisation ist damit aber kaum mehr möglich, obwohl gerade diese aufschlußreiche Informationen über den Chemisorptionsmechanismus geliefert hätte. Lediglich einmal wurde in der Literatur der Versuch beschrieben, die unterschiedliche Dämpfung von d-Bandstrukturen im Hinblick auf den Bindungsmechanismus zu interpretieren, nämlich bei der Adsorption von CO auf Re(0001) (65).

Bei den HeII-Spektren der Ni(111)- und Fe(110)-Flächen, die ein schmales d-Band haben, tritt unterhalb der d-Emission ein zusätzlicher Peak auf, der nicht von einem PF_3 -Orbital herühren kann (Siehe Anhang A). Die HeI-Spektren zeigen dagegen keinen Peak an dieser Stelle. Lediglich bei der Eisenfläche könnte man die schwache niederenergetische Schulter am Peak a damit erklären. Die Existenz dieses Peaks in den HeII-Spektren steht jedoch außer Zweifel. Seine Abwesenheit in den HeI-Spektren ist möglicherweise auf einen geringeren Ionisationsquerschnitt oder einem ungünstigem Untergrundverlauf zurückzuführen. In den winkelaufgelösten HeI-Spektren von PF_3 auf der Pd(111)-Fläche erscheint ebenfalls eine bei großen Polarwinkeln sehr deutliche Zusatzemission oberhalb des Peaks a vom PF_3 . Legt man das HeII-Spektrum für diese Flächenorientierung aus Lit.(66) zugrunde, so liegt der Peak mit 5,4 eV knapp unterhalb des d-Bandes von Palladium. Da diese Peaks kein Pendant im freien PF_3 haben, müssen sie vom Metall-d-Band abgespalten sein. Es ist naheliegend, sie den π -Rückbindungsorbitalen in das 7e Niveau des PF_3 zuzuordnen. In Tabelle 6.4 sind ihre Energien relativ zu E_F aufgeführt, sowie ihre "Gasphasenwerte", die auf die gleiche Art gewonnen wurden wie die der PF_3 -Orbitale in Tabelle 6.2, nämlich über den Fluorpeak b als Referenz. An dritter Stelle stehen die d-Orbitalenergien der Komplexe zum Vergleich.

	<u>Ni(111)</u>	<u>Pd(111)</u>	<u>Fe(110)</u>	
Bezogen auf E_F	4,6	5,4	4,3	eV
"Gasphase"	11,8	12,7	12,0	
d-Orbitale der Kompl.	9,69 (t_2)	9,9 (t_2)	9,15 (e')	
	10,74(e)	12,2(e)	10,43(e'')	

Tabelle 6.4 Abgespaltene d-Zustände

Im tetraedrischen Feld der Nickel und Palladiumkomplexe spalten die 3d Niveaus der Metalle nach t_2 und e auf. Dabei wird das dreifach entartete t_2 Niveau durch antibindende Wechselwirkung mit der t_2 Kombination der Metall- PF_3 σ -Bindung energetisch angehoben, während das e Niveau im Bereich der σ -Bindung nichtbindend ist. An der π -Bindung sind dagegen beide Orbitalsätze beteiligt, wobei der E Gruppenüberlapp um einen Faktor $\sqrt{3}$ größer ist als der $T_2(d,7e)$ Überlapp (67). Eine solche σ - π Mischung tritt bei einem hypothetischen linearen Ni- PF_3 "Oberflächenmolekül" aus Symmetriegründen nicht auf. Wählt man die Ni-P Bindung parallel zur z-Achse, so wäre in einem solchen Molekül das d_{z^2} Orbital bindend/antibindend, die Orbitale d_{yz} und d_{zx} π -rückbindend und das $d_{x^2-y^2}$ sowie d_{yx} Orbital nichtbindend. Zum Vergleich der π -Orbitalenergien zwischen Oberfläche und Komplex muß man also hier das e-Niveau des letzteren heranziehen, wenn auch der Vergleich aufgrund der unterschiedlichen Symmetrien nicht unmittelbar statthaft ist. Die in "Gasphasenwerte" umgerechneten Metallzustände liegen für Ni bei 11,8 und für Pd bei 12,7 eV. Beide Werte liegen tiefer als die e Werte im Komplex, bei Pd nur ein halbes, bei Ni ein ganzes eV. Bedeutet dies, daß die π -Rückbindung an der Oberfläche stärker als im Komplex ist? Abgesehen von der oben besprochenen Problematik beim Vergleich beider Systeme, steht das abgespaltene Metallniveau in Wechselwirkung mit dem Metallband, dessen Kontinuum an Zuständen immer auch solche mit geeigneter Symmetrie zum positiven Überlapp mit dem π -Niveau enthält. Liegt das Niveau des isolierten Oberflächenkomplexes unterhalb der entsprechenden Metallzustände, so wird eine Wechselwirkung mit diesen seine Energie weiter absenken. Clusterrechnungen am System Ni_5CO (68) zeigen, daß das entsprechende Orbital bei CO über den ganzen Cluster delokalisiert ist. Zudem sollte ein so delokalisiertes Orbital eine geringere Relaxationsenergie haben als die lokalisierten Fluororbitale, und so eine höhere Bindungsenergie vortäuschen.

Die 3d Orbitale im Eisenkomplex (Symmetrie D_{3h}) transformie-

ren nach a_1 , e' und e'' , wobei die e Niveaus mit den 8 Eisen-elektronen besetzt werden (39). Dabei ist das e' Niveau im σ -Gerüst antibindend, das e'' nichtbindend (67). An der π -Rückbindung sind beide Orbitale beteiligt, das tieferliegende e'' wiederum stärker als das e' (67). Auf "Gasphasenwert" umgerechnet liegt das Metallniveau bei 12,0 eV, also 1,5 eV tiefer als das e'' im Komplex. Bei dieser Fläche war ja schon die σ -Ankoppelung erheblich stärker als im Komplex, so daß es möglich ist, daß parallel dazu eine stärkere π -Rückbindung erfolgt.

Bei den anderen Oberflächen würde ein abgespaltener d-Zustand in die breiten d-Bänder dieser Metalle fallen. Bedingt durch die oben erwähnte allgemeine Änderung der d-Bandemission bei Adsorption wäre eine Diskussion eventuell vorhandener Strukturen als π -Rückbindungsniveaus rein spekulativ.

Abgespaltenen Metall d-Zustände bei der Chemisorption von CO wurden u.a. von Doyen postuliert (69). Nach dessen Rechnungen sollten sie allerdings nur wenige Zehntel eV unter dem freilich als unendlich schmal angenommenen d-Band liegen. Klapper (70) fand bei der Analyse der Energieverteilung von Feldemissionsströmen von einer Ir(100)-Fläche nach Adsorption von CO einen Zustand bei 0,6 eV unter E_F , den er einem π -Rückbindungsniveau zuordnete. Conrad (66) beobachtete bei Adsorption von CO auf einer Pd(111)-Fläche einen zusätzlichen Peak im d-Band bei 2,3 eV unter E_F , den er versuchsweise ebenfalls einem solchen Niveau zuordnete. Die nach PF_3 -Adsorption beobachteten Zusatzstrukturen liegen alle tiefer, was mit der postulierten stärkeren π -Akzeptoreigenschaft von PF_3 im Einklang steht (32).

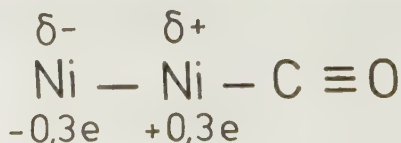
6.3. Austrittsarbetsänderung

<u>Cr poly.</u>	-	<u>Fe(110)</u>	-	<u>Ni(111)</u>	<u>Cu(110)</u>
0,4		0,5		0,3	0,1
				(1,3)	(-0,28)
-	-	<u>Ru(001)</u>	-	<u>Pd(110)</u>	-
		0,4		0,6	
		(0,6)		(1,2)	
-	-	-	<u>Ir(100)</u>	<u>Pt(111)</u>	-
			1x1:	-0,5	
			-0,40	(-0,16)	
			5x1:		
			-0,18		
			(0,2)		

Tabelle 6.5 Austrittsarbetsänderung in eV der Proben bei voller PF₃ Belegung. In Klammern zum Vergleich die maximalen Werte für CO Belegung. Lit.: Ni (71), Cu (72), Ru (73), Pd (74), Pt (75), Ir (76).

In Tabelle 6.5 sind die Austrittsarbetsänderungen der mit PF₃ gesättigten Oberflächen aufgeführt. Aus technischen Gründen konnten für die Fe(111) und Pd(111) Flächen keine $\Delta\Phi$ Werte gemessen werden. Die Austrittsarbetsänderung auf den 3d und 4d Metallen ist positiv, auf den 5d Metallen negativ. Die Beobachtung, daß nämlich eine größere Ähnlichkeit der ersten und zweiten Nebenperiode gegenüber der dritten besteht, konnte auch schon bei der Analyse der Photoemissionsspektren gemacht werden. Diese physikalischen Effekte stehen im Gegensatz zu der Chemie dieser Elemente, bei der sich die 4- und 5d Elemente meist ähneln und von den Eigenschaften der homologen 3d Elemente abweichen (35).

Phosphortrifluorid besitzt ein permanentes Dipolmoment von 1,025 D, mit dem positiven Ende am Phosphor, d.h. zum Metall hingewendet (29). Eine dichte Fläche von PF_3 ($4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, ohne Berücksichtigung der Substratstruktur, siehe Kap. 6.6) ohne Wechselwirkung mit dem Metall sollte eine Austrittsarbeitserhöhung von etwa 1,5 eV hervorrufen. Die gemessenen $\Delta\bar{\Phi}$ Werte sind aber viel niedriger, ja sogar negativ. Demnach müßte das Dipolmoment des PF_3 durch das Moment der Metall-Phosphorbindung kompensiert werden. Dann wäre PF_3 ein Donormolekül, ähnlich wie Ammoniak (47). Dies steht jedoch im Widerspruch zu der allgemeinen chemischen Erfahrung sowie zu den Berechnungen von Savariault (40) und Itoh (41), nach denen die π -Rückbindung die σ -Donation überkompensiert. Eine Aufhebung des Dipolmoments der P-F Bindung ist wegen des starken Elektronegativitätsunterschiedes der beiden Elemente unwahrscheinlich. Das vergleichbare Kohlenoxid bewirkt auf den gleichen Flächen eine höhere Gesamtaustrittsarbeit als PF_3 (Tab. 6.5, CO-Werte in Klammern). Die $\Delta\bar{\Phi}$ -Werte von CO werden im allgemeinen durch dessen Akzeptoreigenschaft erklärt (24). CO besitzt jedoch kein nennenswertes Dipolmoment und da, nach allem was wir gesehen haben, PF_3 ein besserer Akzeptor sein sollte, würde man für dieses Adsorbat eine noch viel höhere Austrittsarbeitsänderung erwarten. Die Diskrepanz zum Experiment läßt vermuten, daß die Erklärung für CO nicht den Tatsachen entspricht. Um die niedrigen Austrittsarbeiten von PF_3 -bedeckten Flächen zu erklären, müssen offensichtlich elektronische Vorgänge im Metall selbst eine Rolle spielen. Was dabei geschieht, davon mag eine "ab initio" Rechnung von Hermann und Bagus (77) eine Vorstellung liefern. Sie berechneten die Elektronenstrukturen der linearen Cluster Ni_2 und Ni_2CO . Während das Ni_2 -Molekül natürlich kein Dipolmoment aufweist, wird durch Ankoppeln eines Moleküls CO innerhalb des Nickelclusters eine Ladungstrennung induziert gemäß:



Dabei werden formal 0,3 Elektronen von dem Nickelatom, an welches das CO gebunden ist, zu dem rückwärtigem Metallatom transferiert, während der Ladungsübertrag zum CO gering ist. Über ein Punktladungsmodell läßt sich das so induzierte Dipolmoment auf etwa -1,6 D abschätzen. Da dieser Effekt seine Ursache in der Verringerung der elektrostatischen Abstoßung im Metall-Ligandbereich hat, sollte er genauso bei der Ankoppelung von PF_3 eintreten. Nimmt man diesen Cluster als Modell für ein Oberflächenmolekül, so reicht das im Metall erzeugte Dipolmoment aus, um das Moment des PF_3 zu kompensieren.

6.4. Relaxationsverschiebung

Bei der Diskussion der Photoemissionsspektren konnte durch die Verwendung eines Referenzpeaks von Relaxationseffekten abstrahiert werden. Diese werden nun näher untersucht. Die elektronischen Bindungsenergien eines Moleküls in der Gasphase stehen zu denen im Adsorbat in folgender Beziehung:

$$E_{b,E_V} = E_{b,E_F} + \Delta$$

$$\Delta = e\Phi_{\text{eff}} + E_{\text{chem}} + E_{\text{relax}}$$

Dabei sind die Bindungsenergien in der Gasphase relativ zum Vakuumniveau, die im Adsorbat relativ zum Fermi-niveau definiert. In Tabelle 6.6 sind die Energien Δ aufgeführt die zu jeweiligen Adsorbatspektren hinzuaddiert wurden, um den Fluorreferenzpeak mit dem des freien PF_3 zur Deckung zu bringen. Da für diesen Peak die chemische Verschiebung zu null angenommen wurde, enthalten diese Δ -Werte die effektive Austrittsarbeit der Oberfläche Φ_{eff} sowie die extramolekularen, metall-induzierten Relaxationsverschiebungen des Adsorbats, E_{relax} . Um die letzteren zu isolieren, muß man die effektive Austrittsarbeiten der Flächen abziehen. Hierbei erhebt sich die bereits mehrfach angesprochene Frage, welche Austrittsarbeit

zu wählen ist, die der sauberen oder der adsorbatbedeckten Oberfläche (14,15). In der zweiten Reihe der Tabelle sind die Austrittsarbeiten Φ der reinen Flächen angegeben. Diese sind freilich noch nicht mit großer Sicherheit bekannt. Es wurde daher darauf geachtet, nur Photoemissionsdaten zu verwenden, um eventuelle systematische Abweichungen bei der Bestimmung mit verschiedenen Methoden auszuschließen. Ferner wurden möglichst nur neuere Messungen verwendet, und nur solche Werte die nicht im Widerspruch zu anderen Messungen stehen. Für die Pd(110)-Fläche ist in der Literatur kein Wert angegeben. Aus der Abrißkante des HeI-Spektrums kann man einen Wert von 5.0 eV entnehmen. Der Betrag bei dieser offenen Oberfläche ist erwartungsgemäß niedriger als der an polykristallinen Filmen mit 5,2 - 5,5 eV (26), die immer auch dichter gepackte Flächenanteile enthalten. Die verwendete Rutheniumprobe war gestuft. Zwar haben solche Flächen generell einen niedrigere Austrittsarbeit als glatte (26), jedoch besteht diese Oberfläche im wesentlichen aus Terrassen mit (001)-Orientierung, auf denen das PF_3 adsorbiert, so daß für den größten Anteil an Adsorbat das Potential der ungestuften Fläche maßgeblich ist. Aus den Messungen von Michel (45) weiß man, daß die unrekonstruierte Ir(100)-Fläche eine um 0,15 eV höhere Austrittsarbeit als die rekonstruierte besitzt. Zur Festlegung der Austrittsarbeit der 1x1-Fläche wurde dieser Wert mit dem der 5x1-Fläche verknüpft (76). In der dritten Reihe der Tabelle wurde die Differenz zwischen Δ und Φ gebildet. Die so relativ zu der Austrittsarbeit der reinen Flächen definierte Relaxationsenergie variiert stark von Fläche zu Fläche, und zwar von 1,2 eV für Pt(111) bis 2,7 eV bei Fe(110). In der dritten Reihe sind noch einmal die Austrittsarbeitsänderungen $\Delta\Phi$ bei voller Belegung aufgeführt, und in der letzten Reihe die Relaxationswerte, die man erhält, wenn man als Austrittsarbeit für den Vergleich mit Gasphasenspektren die der vollbelegten Probe ansetzt. Es zeigt sich, daß dann die Relaxationsenergien für alle Metalle etwa gleich sind und in der Gegend von 1,8 eV liegen. Lediglich die schwer zu reinigende

	<u>Cr(poly)</u>	<u>Fe(110)</u>	<u>Ni(111)</u>	<u>Cu(110)</u>	<u>Ru(001)</u>	<u>Pd(110)</u>	<u>Ir(100)</u> 5x1	<u>Ir(100)</u> 1x1	<u>Pt(111)</u>
Δ	6,85	7,71	7,24	6,38	7,47	7,35	7,28	7,39	6,92
$\bar{\Phi}$	4,5 ⁽²⁶⁾	5,0 ⁽⁷⁸⁾	5,3 ⁽⁷⁹⁾	4,5 ⁽²⁶⁾	5,4 ⁽⁸⁰⁾	5,0	5,2 ⁽⁷⁶⁾	5,4 ⁽⁴⁵⁾	5,7 ⁽⁷⁹⁾
$\Delta-\bar{\Phi}$	2,4	2,7	2,0	1,9	2,1	2,4	2,1	2,1	1,2
$\Delta\bar{\Phi}$	0,4	0,5	0,3	0,1	0,4	0,6	-0,18	-0,4	-0,5
$\Delta-\bar{\Phi}-\Delta\bar{\Phi}$	1,9	2,2	1,7	1,8	1,7	1,8	1,9	1,7	1,7

Tabelle 6.5 Relaxationsenergien von chemisorbiertem PF₃ (eV)

Eisenoberfläche zeigt eine kleine Abweichung. Besonders hervorzuheben ist, daß die Relaxationsenergien auf Platin einerseits, sowie auf Palladium und Eisen andererseits sich auf diesem Wege dem Wert für Kupfer nähern. PF_3 ruft auf Kupfer fast keine Austrittsarbeitsänderung hervor, wogegen Palladium, Eisen und Platin jeweils etwa 0,5 eV Erhöhung oder Erniedrigung zeigen. Wenn es auch keine theoretische Arbeit gibt, die für alle Metalle die gleiche Relaxationsverschiebung fordert, so scheint doch eine zufällige Übereinstimmung unwahrscheinlich. Diese Befunde sprechen vielmehr dafür, daß für die Bestimmung der absoluten Ionisierungsenergien von Adsorbaten die Austrittsarbeit der voll belegten Probe zu verwenden ist, so wie es Hagstrum vorgeschlagen hat (14) und wie es sich vielfach eingebürgert hat. Der Wert von 1,8 eV stimmt gut überein mit den 2 eV, die Dunlap und Gadzuk für die Relaxationsenergie von CO auf Jellium errechnet haben (18). Ein Blick auf Tabelle 6.2 (S. 31) lehrt weiter, daß die Relaxationsenergie für alle PF_3 -Orbitale gleich sein muß.

6.5. Elektronenenergieverlustspektroskopie

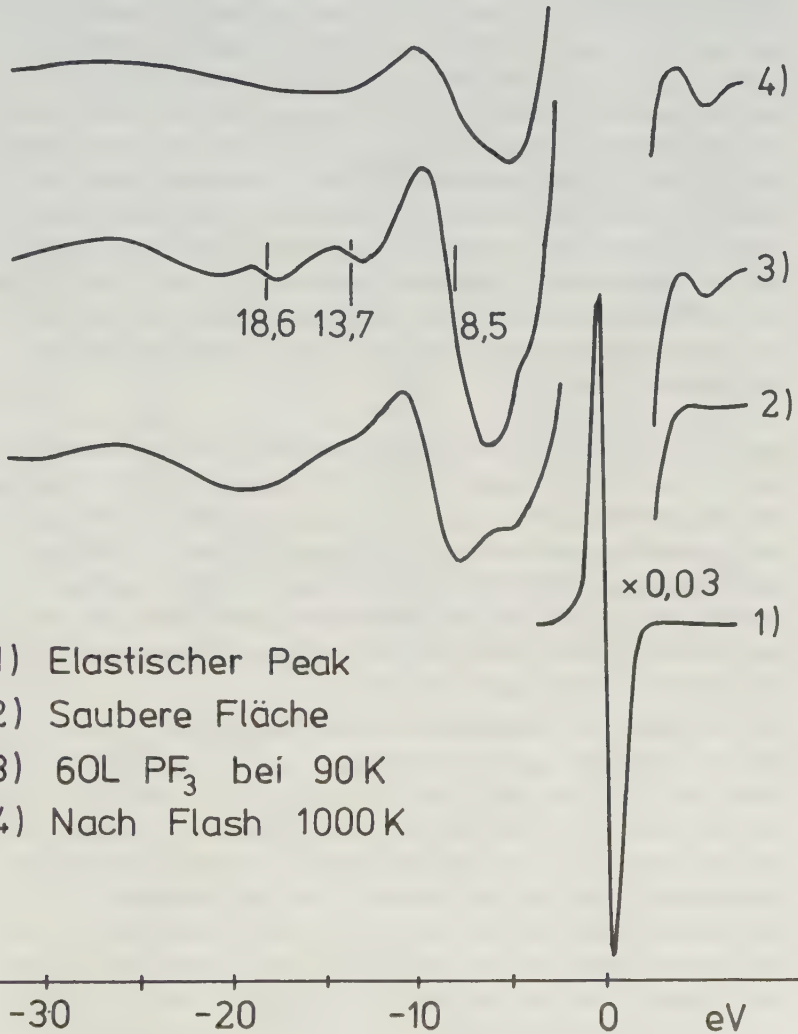
Um einen weiteren Einblick in die Elektronenstruktur von chemisorbierten PF_3 -Molekülen zu erhalten, wurden EEL-Spektren von PF_3 auf der Ru(001)-Oberfläche gewonnen. Die Anregungsenergie wurde auf 70 eV festgelegt, bei einem Strahlstrom von 0,7 μA . Die Breite des elastischen Peaks betrug 1 eV bei einer theoretisch möglichen Analysatorauflösung von 0,35 eV bei 70 eV-Elektronen. Die maximale Auflösung des Verlustspektrums liegt also bei 1 eV. Da die differenzierten Spektren $-dN/dE$ -aufgenommen wurden, muß zur Festlegung der charakteristischen Energieverluste jeweils der Wendepunkt der beobachteten Strukturen verwendet werden, der hier dem Intensitätsmaximum des Überganges entspricht. Abb. 6.2 zeigt das Spektrum der reinen Rutheniumfläche. Man erkennt einen intensiven Verlustpeak bei 9,6 eV mit einer Schulter bei 5,2 eV. Außerdem zeigt sich noch eine breite Struktur bei 22-23 eV. Sättigt man die Ober-

Elektronenenergieverlustspektren

d Intensität / dE

Ru(001)

$E_{\text{prim}} = 70 \text{ eV}$



- 1) Elastischer Peak
- 2) Saubere Fläche
- 3) 60L PF_3 bei 90 K
- 4) Nach Flash 1000 K

Abb. 6.2 Elektronenenergieverlustspektren

fläche bei 100 K mit PF_3 , so wird die Metallstruktur bei 9,6 und 5,2 eV durch einen intensiven Übergang bei 8,5 eV überdeckt. Gleichzeitig treten neue Strukturen bei 13,7 und 18,6 eV auf. Der breite Metallverlust bei ca. 22 eV wird durch die Adsorption nicht verändert. Läßt man die mit PF_3 bedeckte Probe eine Zeit lang im Elektronenstrahl stehen, so werden die adsorbatinduzierten Strukturen schwächer, erscheinen aber wieder bei weiterer Zugabe von PF_3 . Erhitzt man die Probe über die Desorptionstemperatur von PF_3 , so wird nicht das Spektrum der sauberen Fläche wiederhergestellt, vielmehr bleibt ein relativ breiter Verlust bei 8,4 eV zurück, der sich jedoch in Form und Intensität vom PF_3 -induziertem Verlust an dieser Stelle unterscheidet. Man kann hieraus schließen, daß PF_3 unter dem Elektronenbeschuß teilweise desorbiert und zerfällt, die beobachteten Strukturen jedoch auf unzersetztes PF_3 zurückzuführen sind.

Das Spektrum der reinen Fläche entspricht dem von Hesse et al. berichteten (81). Danach wird der Hauptverlust bei 9,6 eV einem Interbandübergang zugeordnet, gemischt mit Oberflächen- und Volumenplasmonenanregung. Die Schulter bei 5,2 eV wird ebenfalls einem Interbandübergang zugeschrieben, bei dem ein beteiligter Zustand an der Oberfläche lokalisiert sein soll. Der breite Verlust bei 23 eV wird auf die Anregung eines Volumenplasmons zurückgeführt.

Die Zuordnung von adsorbatinduzierten Übergängen ist schwierig, da zunächst weder der Anfangs- noch der Endzustand bekannt ist. Zur Bestimmung der Anfangszustände kann man im Ein-elektronenbild die Energien der besetzten Orbitale, wie sie aus den UP-Spektren zugänglich sind, verwenden. Die möglichen Endzustände sind dadurch begrenzt, daß die Übergänge nur in den schmalen Bereich zwischen Fermi- und Vakuumniveau erfolgen können. Endzustände unterhalb E_F sind durch das Pauliprinzip verboten, solche oberhalb E_V ausserhalb des Kristalls sind nicht mehr gebunden und fallen in ein Energiekontinuum.

UPS

EELS

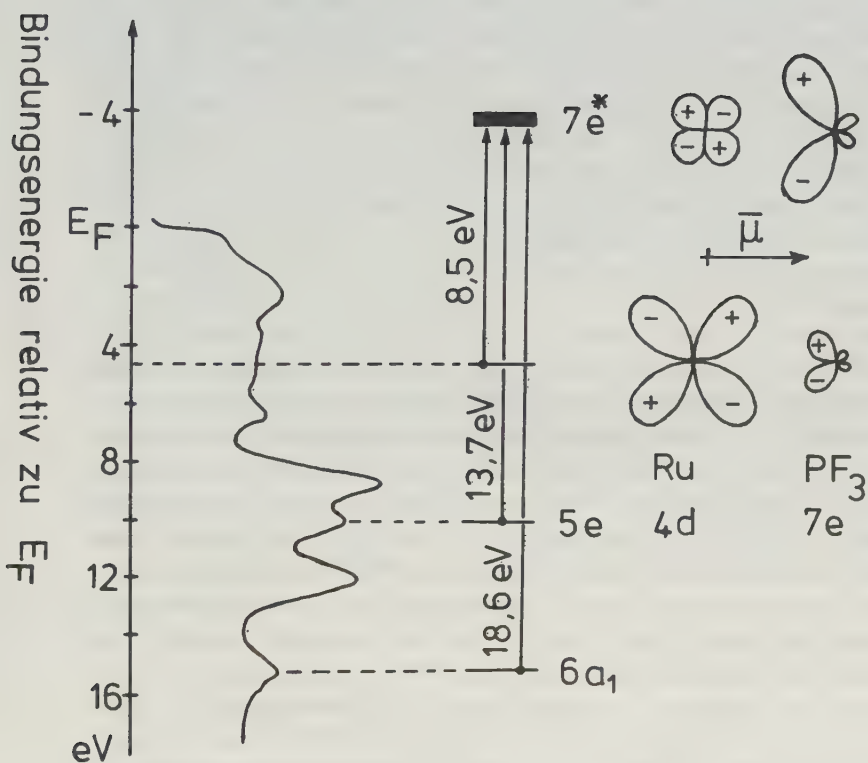
MO-Illustration
des CT-
Überganges

Abb. 6.3 Illustration der EELS-Übergänge

Die beiden schwachen Übergänge bei 18,6 und 13,7 eV können einer Anregung aus dem $6a_1$ und $5e$ Orbital in ein Niveau 3,5-3,8 eV oberhalb des Fermi-niveaus zugeordnet werden (Abb. 6.3). Der Verlust bei 8,5 eV ist viel intensiver und muß durch einen Übergang mit hoher Oszillatorstärke hervorgerufen werden. Solche intensiven Banden findet man in der Komplexchemie bei sog. "charge-transfer" (CT)-Übergängen, bei denen Elektronen vom Metall in ein Akzeptorniveau des Liganden übergehen. Bei Phosphitkomplexen z.B. liegen solche Übergänge in der Gegend von 5 eV (82). CT-Banden von adsorbiertem CO und von Metallkarbonylen liegen im gleichen Energiebereich. Für CO auf Ru(001) finden Hesse et al. (81) einen CT-Übergang bei 6,5 eV. Bei Metallen mit breitem d-Band muß ein solcher Übergang aus einem ausgezeichneten Niveau innerhalb der d-Zustände erfolgen. In einem MO-Bild erfolgt nach Hesse et al. der Übergang zwischen dem Metall-Ligand π -Rückbindungsorbital und dem entsprechenden antibindendem MO (Abb. 6.4). Da ersteres Niveau vor allem am Metall, letzteres am Liganden lokalisiert ist, wird der Übergang von einem großen Ladungstransfer senkrecht zur Oberfläche begleitet. Da zudem beide Orbitale die gleiche Symmetrie haben, sind alle Voraussetzungen für eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit gegeben (21,22). Bei PF_3 auf Ru(001) liegt der intensive Verlust bei 8,5 eV. Hält man einmal das Endniveau von etwa 4 eV über E_F der anderen beiden Energieverluste fest und identifiziert es mit dem vom $7e$ Orbital des PF_3 , so kommt das entsprechende, besetzte π -Rückbindungsniveau bei etwa 4,5 eV unter E_F zu liegen. Genau in diesem Bereich liegen in den UP-Spektren von PF_3 auf Fe(110), Ni(111) und Pd(111) die Zusatzemissionen, die in Kap. 6.2 eben diesem π -Rückbindungsorbital zugeschrieben wurden. Die EEL-Spektroskopie stützt somit jene Interpretation. Je größer die π -Ankoppelung des Liganden an das Metall ist, desto größer wird die Energieaufspaltung zwischen bindendem und antibindendem π -Orbital. Die höhere Energie des CT-Übergangs bei PF_3 gegenüber von CO (8,5 vs 6,5 eV) zeigt wiederum die stärkere π -Akzeptoreigenschaft von PF_3 .

Das UV-Absorptionsspektrum vom gasförmigen PF_3 zeigt bei höheren Drücken zwei Banden bei 8,0 und 9,5 eV, an die sich bei etwa 11 eV ein Absorptionskontinuum anschließt (84). Diese Übergänge werden aufgrund ihrer Schwingungsstruktur mit Rydberganregungen aus dem $8a_1$ -Orbital erklärt. Nimmt man an, daß die beiden ersten Banden im EEL-Spektrum nicht aufgelöst werden, und berücksichtigt man, daß das $8a_1$ -Orbital durch die Ankoppelung an das Metall eine relative Absenkung von 1,5 eV erfährt, so wird man für das Adsorbat einen solchen Rydberg-Übergang bei höher als 10 eV erwarten. Es erscheint somit weniger wahrscheinlich, daß der Verlust bei 8,5 eV auf eine solche Anregung zurückzuführen ist. Da das Verlustspektrum auch sonst wenig Ähnlichkeit mit dem UV-Absorptionsspektrum zeigt, ist, besonders im Hinblick auf die Analogie mit CO, die oben getroffene Zuordnung plausibler.

Die Beschreibung im Rahmen eines MO-Modells kann allerdings nur eine qualitative Interpretation der Energieverlustspektren darstellen. Bei elektronisch angeregten Molekülen, speziell bei solchen in einem entarteten Zustand, wie er bei der Anregung in das 7e-Niveau auftritt, spielen Konfigurationswechselwirkungen eine große Rolle (85). Diese senken die Energie des angeregten Zustands ab. Leider geht dabei das Einelektronenbild verloren.

6.6. LEED-Untersuchungen

Um eine Vorstellung vom Bedeckungsgrad an PF_3 auf der Oberfläche zu erhalten, wurden an der Ni(111)- und Pd(111)-Fläche LEED-Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden die Proben mit PF_3 gesättigt (Ni bei 200 K, Pd bei Raumtemperatur) und danach der Elektronenstrahl eingeschaltet. Auf beiden Proben konnte man zunächst auf erhöhtem Untergrund eine recht scharfe 2×2 Überstruktur sehen, die bereits nach kurzem Stehen im Elektronenstrahl verschwand und durch zusätzliches Anbieten von PF_3 nicht wiederhergestellt wurde. Es blieb lediglich ein

erhöhter Untergrund zurück. Schon bei den EELS-Messungen wurde festgestellt, daß PF_3 im Elektronenstrahl zerfällt. Dadurch konnte das LEED-Bild leider nicht photographisch festgehalten werden.

An Hand der Molekülgeometrie von PF_3 sowie des Van der Waals-Radius von Fluor ($1,35 \text{ \AA}$ (86)) kann man einen Van der Waals-Radius von PF_3 senkrecht zur C_3 -Achse zu $2,7 \text{ \AA}$ abschätzen. Dies ist nahezu doppelt soviel wie der kristallographische Radius von Pd ($1,37 \text{ \AA}$). Die 2×2 Überstruktur auf der hexagonalen Pd(111)-Fläche entspricht somit einem ebenfalls hexagonalen PF_3 Adgitter mit doppeltem Grundgitterabstand. Der Radius von Nickel ist jedoch etwas kleiner als der halbe PF_3 -Radius ($1,24 \text{ \AA}$). Da auch auf dieser Fläche eine 2×2 Überstruktur auftritt, muß man annehmen, daß der effektive Radius von PF_3 durch die obige Betrachtung etwas überschätzt wird. Für beide Flächen beträgt also der Bedeckungsgrad an PF_3 ein Viertel einer Monolage. Über die Geometrie des Adsorptionsplatzes kann man aus LEED-Bildern freilich keine Angabe machen. Da, wie in Kap. 3 erwähnt, PF_3 kein Brückenligand ist, und die Photoemissionsspektren bei diesen Metallen eine gute Übereinstimmung mit den einkernigen Komplexen zeigte, kann man jedoch annehmen, daß PF_3 auf der Oberfläche sog. "on top"-Plätze einnimmt.

6.7. Der Haftkoeffizient von PF_3

Die hohe Intensität der UPS-Peaks des adsorbierten PF_3 erlaubt eine direkte Bestimmung der relativen Mengen des an der Oberfläche adsorbierten Gases als Funktion der Dosis. Dazu wurde mit Hilfe des Computers digital über die Flächen der intensivsten Peaks integriert. Leider konnte nur in einigen Fällen eine genaue Dosierung vorgenommen werden, da PF_3 offensichtlich das Leckventil angriff und dabei eine Verklebung der Dichtelemente hervorrief. Für die Flächen Fe(110), Ru(001) sowie den beiden Ir(100)-Flächen ist in Abb. 6.4 die relative Bedeckung als Funktion der Dosis aufgetragen. Die adsorbierte

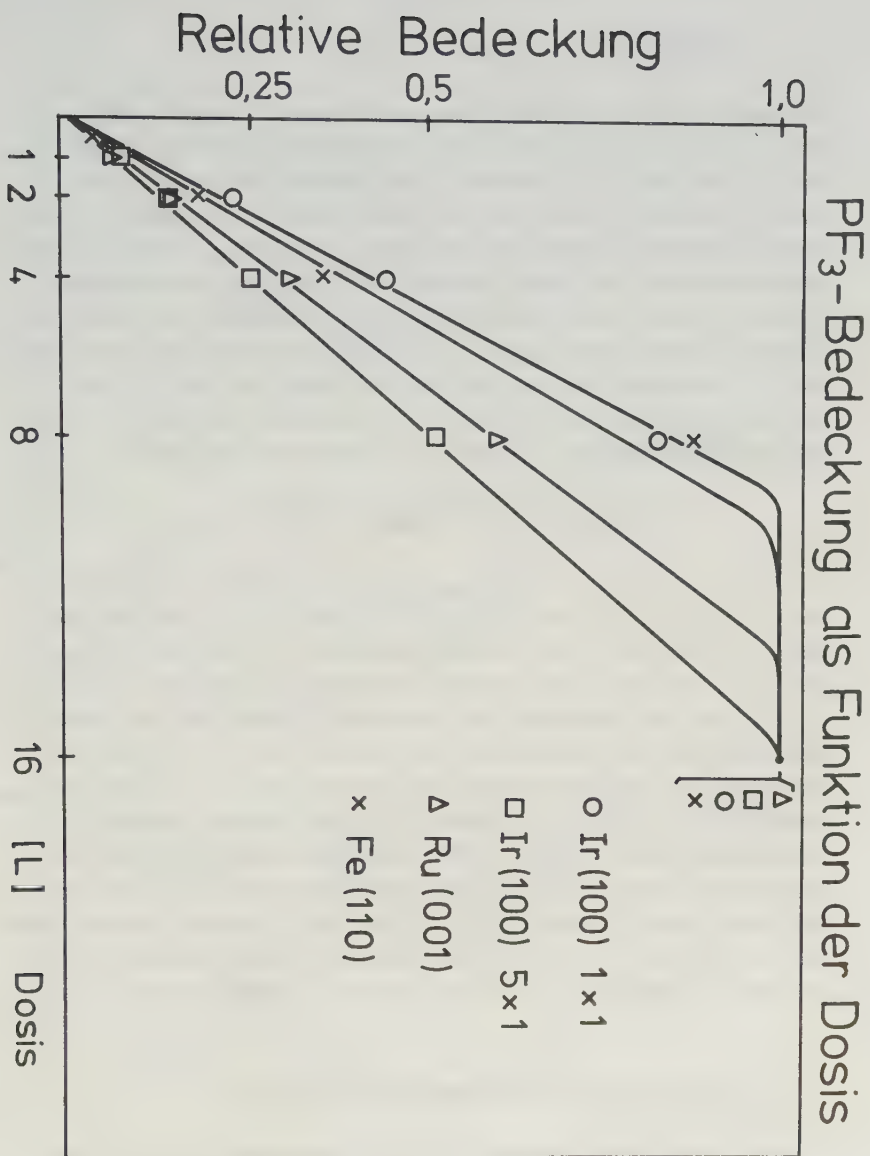


Abb. 6.4 Relative PF₃-Bedeckung als Funktion der Dosis

Gasmenge ist bis zur Sättigung der Flächen linear proportional zur angebotenen Dosis. Der Haftkoeffizient ist somit bis zur vollen Belegung konstant. Ein solches Verhalten wird auf einen Precursorzustand auf der Oberfläche zurückgeführt (87). Um den absoluten Haftkoeffizienten zu bestimmen, muß man den Bedeckungsgrad der Probe kennen. Für die hier untersuchten Flächen liegen jedoch keine LEED-Untersuchungen vor. Man kann jedoch sicher davon ausgehen, daß die hexagonale Ru(001)-Fläche die gleiche Bedeckung an PF_3 aufweist wie Pd(111) und Ni(111), nämlich ein Viertel einer Monolage. Gemäß der kinetischen Gastheorie gilt für die Flächenstoßrate (24):

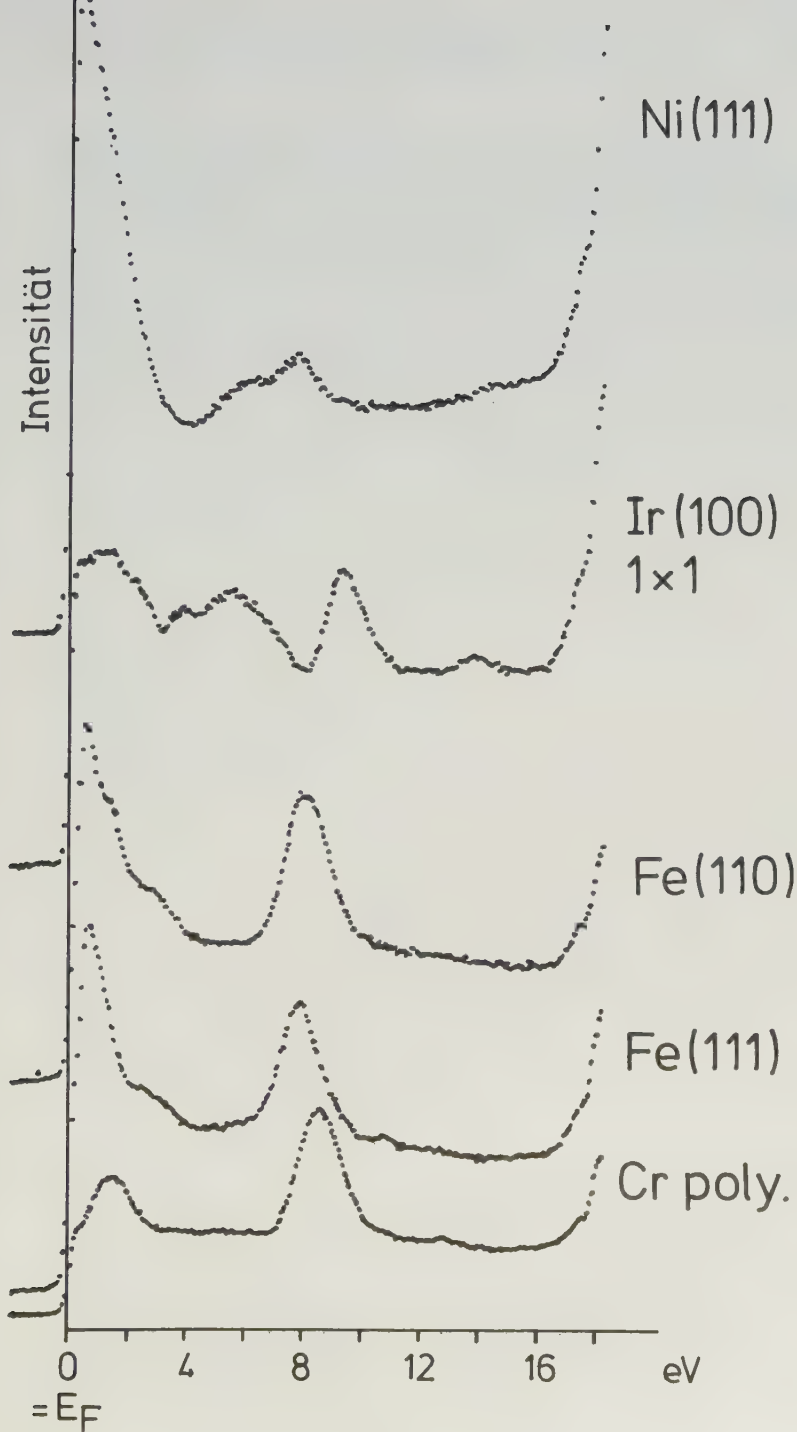
$$n_s = 3,5 \cdot 10^{22} \frac{P}{\sqrt{MT}} \quad (\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1})$$

Mit $M_{\text{PF}_3} = 88$, $T=298$ K ergibt sich pro Langmuir ($= 10^{-6}$ Torr. sek) eine an der Oberfläche auftreffende Zahl von Molekülen von $2,16 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Die Rutheniumfläche ist bei ca. 13 L gesättigt. Den Haftkoeffizienten errechnet man damit zu 0,14. Hierbei wurde allerdings kein Korrekturfaktor für das Ionisationsmanometer verwendet. Ein solcher ist für PF_3 nicht bekannt. Die größte bekannte Abweichung eines auf Argon geichteten IM's im Bereich schwerer Massen beläuft sich auf einen Faktor zwei für Xenon (88). Bei diesem Faktor wäre die angebotene Gasmenge halb so groß wie die gemessene, und der Haftkoeffizient doppelt so hoch. Für die anderen Flächen kann man nur abschätzen, daß die Haftwahrscheinlichkeiten in der gleichen Größenordnung wie bei Ru(001) liegen müssen.

6.8. Chemisches Verhalten des adsorbierten PF_3

6.8.1. Allgemeines

Um die Wechselwirkung von PF_3 mit den Metalloberflächen bei höheren Temperaturen zu studieren, wurde die adsorbatbedeckte Probe stufenweise hochgeheizt und die Änderungen im Photo-



emissionsspektrum verfolgt. Bei allen Heizversuchen blieb die Flüssigstickstoffkühlung eingeschaltet, wodurch eine rasche Abkühlung nach jeder Temperaturerhöhung und damit eine "Einfrierung" des erzeugten Zustandes gewährleistet wurde. Beim Erwärmen einer mit molekularem Adsorbat bedeckten Probe gibt es prinzipiell zwei Reaktionsmöglichkeiten: Das Adsorbat desorbiert unzersetzt, oder es zerfällt, mit der Möglichkeit, daß anschließend Bruchstücke desorbieren oder rekombinieren und nachfolgend desorbieren. Auf der Fe (111)-Fläche zerfällt PF_3 zu einem geringen Teil bereits bei 100 K, wie das Auftreten einer Schulter auf der Seite niedriger Bindungsenergie an Peak b zeigt (siehe Spektrum in Anhang A). Bei allmählichem Aufheizen wächst diese Struktur auf Kosten der PF_3 -Peaks und bei 320 K bleibt sie als einziger Peak bei 7,8 eV unter E_F zurück. Die Chromprobe zeigt das gleiche Verhalten ab 270 K. Hier ist die Umwandlung ebenfalls bei 320 K abgeschlossen und man sieht nur noch einen intensiven Peak bei 8,5 eV unter E_F . Bei der Fe(110)-Fläche tritt ein erkennbarer Zerfall erst ab 300 K auf, nachdem bereits 40% des PF_3 desorbiert sind. Der Peak des Zerfallsproduktes liegt wie bei Fe(111) bei 7,8 eV unter E_F . Von Ni(111) desorbiert das meiste PF_3 unzersetzt; Zerfall tritt erst ab 400 K ein. Bei den Edelmetallen zeigen die UP-Spektren nur Desorption, mit Ausnahme der nichtrekonstruierten Ir(100)-Fläche, bei der in Konkurrenz zur Desorption ab 570 K eine nicht unerhebliche Menge an PF_3 zerfällt. Das UP-Spektrum der Zerfallsprodukte zeigt hier zwei Peaks, einen intensiven bei 9,3 und einen schwachen bei 13,8 eV unter E_F . Abb. 6.5 zeigt die Spektren des zerfallenen PF_3 .

Welcher Natur ist das Zerfallsprodukt? Da man, außer bei Ir, nur einen, symmetrischen Peak sieht, sollte es sich um eine atomare Spezies handeln, also Fluor oder Phosphor. Das Auger-spektrum der Fe(110)-Fläche zeigt nach Zerfall von PF_3 einen intensiven Phosphorpeak. Erhitzt man die auf 900 K, so verschwindet der UPS-Peak, der Phosphorpeak in AES bleibt jedoch mit unverminderter Intensität bestehen. Der UPS-Peak bei

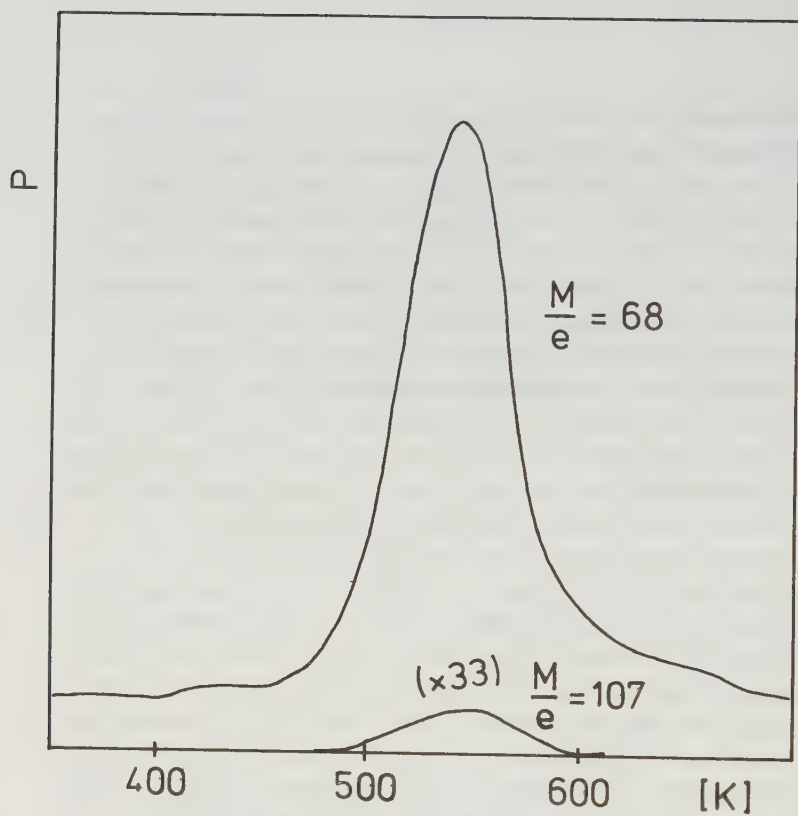


Abb. 6.6 Bildung von PF_5 an $Ir(100)-5 \times 1$

ca. 8 eV muß somit atomarem Fluor zugeschrieben werden. Der Peak reiht sich auch in die Reihe steigender 2p Orbitalenergien von Stickstoff über Sauerstoff bis Fluor ein (89). Atomarer Stickstoff ruft auf der Fe(110)-Fläche einen Zusatzpeak bei -4,8 eV, Sauerstoff einen bei -5,4 eV hervor, der auf die 2p Orbitale der Atome zurückgeführt wird (90). Der Peak in UPS kann damit auf eine Emission aus den 2p Niveaus des atomaren Fluors zurückgeführt werden. Beim Hochheizen verschwindet Fluor offensichtlich im Volumen. Der übrigbleibende Phosphor erzeugt offenbar keine erkennbare Struktur im UP-Spektrum.

Nach Desorption von PF_3 zeigte sich auch bei den Edelmetallen, soweit Untersuchungen angestellt werden konnten (Ru, Ir), im Augerspektrum ein nicht unbedeutender Phosphorpeak. Da die UP-Spektren keinen Fluor zeigten, obwohl das Adsorbat dreimal soviel Fluor enthält als Phosphor, erhob sich die Frage nach dem Woher des Restphosphors. Eine mögliche Quelle ist eine Disproportionierung des PF_3 nach:



Um diese Möglichkeit zu überprüfen, wurden mit der Ir(100) 5x1 Probe TDS-Spektren gefahren und die Desorptionsprodukte mit dem Massenspektrometer kontrolliert. Abb. 6.6 zeigt zwei Desorptionsspektren, eines aufgenommen mit $M/e = 69$ ($=\text{PF}_2^+$, die häufigste Masse im Massenspektrum von PF_3) und das zweite mit $M/e = 107$ ($=\text{PF}_4^+$; die Masse PF_5^+ liegt ausserhalb der Reichweite des verwendeten Spektrometers). In beiden Fällen war die Oberfläche mit PF_3 voll belegt worden. Man sieht, daß sich im Bereich der Desorptionstemperatur von PF_3 in der Tat eine kleine Menge PF_5 bildet.

In Abb. 6.7 ist die Restbedeckung an PF_3 als Funktion der Heiztemperatur dargestellt. Bei einigen Versuchen ließ sich eine geringe Readsorption von PF_3 aus dem Restgas nicht ver-

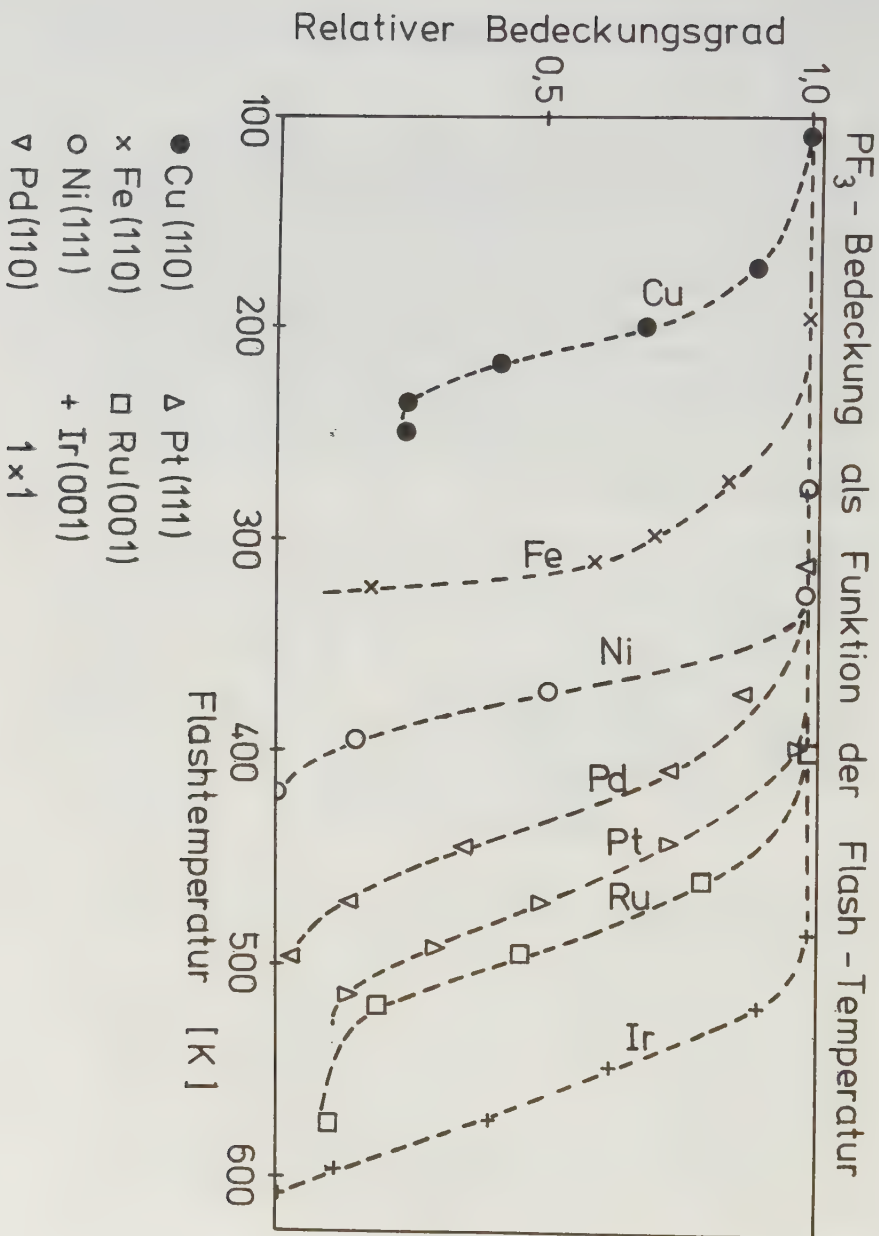


Abb. 6.7 Restbedeckung an PF₃ als Funktion der Heiztemperatur

meiden. Diese Kurven gehen bei höheren Temperaturen nicht bis zum Bedeckungsgrad null. Dieser Effekt sollte jedoch keinen nennenswerten Einfluß auf die Interpretation der Ergebnisse haben. Die Spektren lassen nur einen Adsorptionszustand erkennen, wenn man in Einzelfällen vom Zerfall bei höherer Temperatur absieht. Die Wendepunkte der Kurven entsprechen den Desorptionsmaxima aus TDS-Spektren. Sie lassen sich hier mit einer Sicherheit von etwa ± 10 K festlegen.

6.8.2. Adsorptionsenergien

Die Desorptionstemperaturen von PF_3 entsprechen etwa denen von CO auf den gleichen Flächen (Tabelle 6.7). Hierin zeigt sich wiederum die Ähnlichkeit der Bindungseigenschaften dieser beiden Moleküle, die auch in einigen Komplexen gefunden wurde (34). Um aus thermischen Desorptionsspektren Adsorptionsenergien nach der Formel von Redhead zu bestimmen (Kap. 2.6), muß man das Verhältnis v/b kennen. Bei dem Verfahren des stufenweisen Heizens ist die Aufheizrate b nicht genau definiert. Die Heizrate für jeden Schritt betrug jeweils zwischen 5 und 8 K/s. Eine Abweichung im Term v/b um eine Zehnerpotenz bewirkt jedoch nur eine Änderung in der Adsorptionsenergie von etwa 8 kJoule/Mol, so daß die Unsicherheit in der Heizrate keinen großen Einfluß auf das Ergebnis hat. Anders sieht es mit dem präexponentiellen Faktor v aus. Die Theorie des Übergangszustandes liefert für v den Ausdruck: (91)

$$v = kT/h \cdot f''/f,$$

wobei f und f'' die Zustandsumme des Adsorbats bzw. des aktivierten Komplexes darstellen. In der Literatur wurde das Verhältnis f''/f häufig zu 1 angenommen, so daß sich für den Frequenzfaktor der Wert 10^{13} s^{-1} ergab. Diese Annahme gilt jedoch nur für ein auf der Oberfläche vollständig bewegliches Adsorbat (92). Neuere Arbeiten über die Desorptionskinetik

von Kohlenoxid auf Ni(111) (93), Ru(001) (94) und Pd(100) (95) ergaben präexponentielle Faktoren zwischen 10^{16} und 10^{20} , je nach Fläche und Bedeckungsgrad. Eine a priori Annahme über den Frequenzfaktor ist also nicht möglich, und es können daher keine absoluten Bindungsenergien für PF_3 angegeben werden. Andererseits sind aber die Bindungsenergien zweier PF_3 - und einer Reihe ein- und mehrkerniger CO-Komplexen bekannt (34, 96), mit denen man die Chemisorptionsituation vergleichen könnte. Um aus den TDS-Kurven ähnliche Bindungsenergien wie in den Komplexen zu erhalten, müßte der präexponentielle Faktor ca. 10^{18} bis 10^{19} s^{-1} betragen. Einen Faktor in dieser Größe erhält man theoretisch, wenn man das Modell von Ibach et al. (93) auf ein als völlig unbeweglich angenommenes Substrat anwendet. Jene leiteten aus Gleichgewichtsbetrachtungen zwischen Gasphase und Adsorbat folgenden Ausdruck für den Frequenzfaktor ab:

$$\nu = 1/f_A \cdot kT/h \cdot f_T^2 \cdot f_R^3 \cdot S(\Theta, T)$$

Dabei ist f_A die Platzbesetzungsstatistik an der Oberfläche, f_T^2 und f_R^3 die zweidimensionale Translations- sowie die dreidimensionale Rotationszustandssumme des freien PF_3 nach:

$$f_T^2 = 2\pi mkT/h^2 \quad \text{und} \quad f_R^3 = 8\pi^2(2\pi mkT)^{3/2}(ABC)^{1/2}/h^3 \quad (97)$$

wobei A,B,C die Trägheitsmomente von PF_3 um die drei Drehachsen darstellen. $S(\Theta, T)$ ist der Haftkoeffizient des Adsorbats als Funktion von Bedeckungsgrad und Temperatur. Setzt man für verschwindende Bedeckungsgrade f_A gleich der Zahl der Adsorptionsplätze ($1,85 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ für Ni(111)) und $S(\Theta, T)$ gleich 0,1, so ergibt sich für PF_3 im Temperaturbereich von 400–500 K ein präexponentieller Faktor von $3\text{--}6 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1}$. In Tabelle 6.7 wurde für alle Bindungsenergien einheitlich ein Wert für den Frequenzfaktor von 10^{19} s^{-1} gewählt. Mangels Messungen zu diesem Thema dient er jedoch hier nur als Skalierungsfaktor, um die Ergebnisse anschaulicher zu

<u>Cr(poly)</u>	<u>Fe(110)</u>	<u>Ni(111)</u>	<u>Cu(110)</u>	<u>Ru(001)</u>	<u>Pd(110)</u>	<u>Ir(100)</u>	<u>Pt(111)</u>
Desorptions- temperatur (K)	-	ca. 330	210	510	450	530 (5x1) 580 (1x1) 590	480
id. für CO ^a	-	-	210	500 (94)	450	(45)	470 (75)
Adsorptions- energie, kjoule $\gamma = 10^{19}$	-	118	76	188	166	197 (5x1) 216 (1x1)	182
Bindungsenergie im Komplex, M-PF ₃ (34)	107	-	-	-	-	-	-
M _x -CO x = 1	108	117	-	-	-	-	-
2	-	123	-	-	-	-	-
3	-	126	-	182	-	-	-
4	-	-	-	-	-	190	-

a) Treten mehrere Bindungszustände auf, so wurde derjenige bei niedriger Bedeckung aufgeführt.
Werte ohne Literaturangabe wurden selbst gemessen.

Tabelle 6.7 Desorptionstemperaturen von PF₃ und CO, sowie Bindungsenergien in den Komplexen.

gestalten. Die Bindungsenergien an den Oberflächen korrelieren gut mit denen in den Komplexen, insbesondere was die Unterschiede von Metall zu Metall anbelangt. In dieser Hinsicht folgt die Oberfläche vollkommen den Eigenschaften von Metallkomplexen. Dennoch macht sich auf der Iridiumoberfläche ein Struktureffekt bemerkbar: Auf der nichtrekonstruierten Fläche mit der höheren Oberflächenenergie ist PF_3 stärker gebunden als auf der thermisch stabilen 5×1 -Fläche. Diese Erscheinung, daß offene Metallflächen eine höhere Adsorptionsenergie zeigen als dichter gepackte, ist in der Oberflächenchemie allgemein zu finden (7). Interessanterweise schlägt sich die stärkere σ - (und vermutlich auch π -) Ankoppelung von PF_3 an die $\text{Fe}(110)$ -Fläche im Vergleich zum Komplex und der $\text{Ni}(111)$ -Fläche nicht in einer stärkeren Bindungsenergie nieder: PF_3 desorbiert von $\text{Fe}(110)$ bei niedriger Temperatur als von $\text{Ni}(111)$, und seine relative Bindungsenergie entspricht derjenigen des Eisenkarbonyls. Überhaupt lassen die Bindungsenergien des σ -Donororbitals $8a_1$ keine Korrelation mit der Adsorptionsenergie erkennen. So bewirkt die PF_3 nur schwach chemisorbierende Kupferfläche eine Absenkung des $8a_1$ Orbitals, die immerhin stärker ist als die der thermisch überaus stabilen Chrom- und Eisenkomplexe, während die stark chemisorbierende $\text{Ru}(001)$ -Fläche keine größere σ -Ankoppelung hervorruft als die schwächer adsorbierende Ni und Fe -Fläche. Für die Diskrepanz könnte man die π -Rückbindung verantwortlich machen, jedoch muß man bedenken, daß erstens die Gesamtenergie eines Systems nicht die Summe der Orbitalenergien ist (98) und zweitens im Substrat elektronische Umverteilungen bei der Adsorption stattfinden können, die in der Gesamtenergie bilanziert werden müssen, ohne daß sie sich in der Lage der bindenden Orbitale bemerkbar machten. Die Desorptionstemperaturen von PF_3 stehen auch in keinem Verhältnis zu den Zerfallstemperaturen der Komplexe (11). So zerfällt $\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$ bereits unterhalb Raumtemperatur, während PF_3 von der Palladiumoberfläche erst bei 450 K desorbiert. Wie schon in Kap. 3 diskutiert, reflektiert die Stabilität der Komplexe nicht deren relativen Metall-Ligand Bindungsstärken.

Die Situation beim Kohlenoxid ist noch extremer, da die tetrakarbonyl von Pd und Pt nur bei tiefen Temperaturen in der Edelgasmatrix isoliert werden können (99), CO jedoch erst oberhalb Raumtemperatur von der Oberfläche dieser Metalle desorbiert. Interessanterweise findet Grunze (3), daß isolierte Pd-Atome auf einer Graphitunterlage sehr wohl CO bei Raumtemperatur binden. Da für die adsorbierten Pd-Atome eine andere Elektronenkonfiguration postuliert wird als im Atom (d^9s^1 gegenüber d^{10}) und das d-Band von Pd ebenfalls keine gefüllte Schale besitzt (100), schloß er, daß nur Palladium mit unvollständig aufgefüllten d-Orbitalen zur Bindung von CO befähigt ist. Allerdings haben alle stabilen Komplexe von PF_3 und CO mit Ni, Pd und Pt die Elektronenkonfiguration d^{10} , obwohl Ni im Grundzustand die Konfiguration d^8s^2 besitzt. Außerdem sind bei Pd die Zustände d^{10} und d^9s^1 nahezu entartet (2). Die Übereinstimmung in den σ -Donororbitalenergien läßt keinen Unterschied in der Akzeptoreigenschaft von Atom und Metalloberfläche erkennen. Zur weiteren Diskussion dieser Frage erscheint eine genaue thermochemische Bestimmung der Bindungsenergien der Pd- und Pt-Komplexe unerlässlich.

Die Adsorptionsenergie an der Kupferoberfläche ist nur etwa halb so groß wie an Nickel. das gleiche gilt auch für CO. Für die geringere Bindungsenergie von CO auf Kupfer wurde die tiefere Energie der 3d Elektronen (101) sowie die höhere Kontraktion der d-Orbitale verantwortlich gemacht (69), wodurch die Rückbindung zum Liganden verringert werde. Diese Phänomene sind jedoch kontinuierlich von links nach rechts in der 3d Nebenperiode zu finden (102,89), und die Bindungsenergien der Liganden nehmen für Cr, Fe, Ni in den Komplexen so wie offenbar auch an der Oberfläche zu und nicht ab. Das Verhalten von Kupfer stellt also einen qualitativen Sprung in den chemischen Eigenschaften dieser Reihe dar, der mit der Tatsache zusammenhängen muß, daß bei diesem Element die M-Schale gefüllt ist, mit einem zusätzlichen Elektron in der N-Schale. Dieser qualitative Unterschied ist auch aus den Photoemissionsspektren der Metalle zu ersehen (Anhang A): während bei den Übergangsmetallen das

Ferminiveau das d-Band schneidet, beginnt bei Cu das letztere erst bei 2 eV unter E_F . Nach Rechnungen von Yu (68) an den Modellsystemen M_5CO , $M = Ni, Cu$ besetzt ein Teil der zusätzlichen Elektronen des Kupferclusters ein in der Metall-Ligandbindung antibindendes Orbital. Dadurch wird die Bindung zum Metall geschwächt. Als Konsequenz davon wird sicherlich der Metall-Ligand Bindungsabstand größer und dadurch der Überlapp des σ -Donororbitals mit den Metallfunktionen kleiner. Dies könnte die gegenüber Ni geringere energetische Absenkung der Donororbitale bei den Molekülen PF_3 und CO erklären. Von den Energien der 3d- und 4s-Orbitalen allein her betrachtet, wie es bei den Elementen Chrom bis Nickel erfolgreich war (41), müßte die Absenkung bei Kupfer sogar noch größer sein (101). Die Erklärung über das "überschüssige Elektron" des Kupfers ist auch im Einklang mit der Existenz von Karbonylen des einfach positiven Kupferions (35,103).

6.8.3. Der Zerfall von PF_3 an den Oberflächen

Die Stabilität des chemisorbierten PF_3 gegenüber Zerfall ist geringer als die des CO (90,118). Die für das Aufbrechen der ersten P-F Bindung notwendige Energie beträgt etwa 550 kJoule/Mol (44), die Dissoziationsenergie von CO dagegen 1075 kJoule/Mol (88). Die geringere Stabilität von PF_3 gegenüber CO kann somit aus dessen kleineren Bindungsenergie erklärt werden. Bezüglich des Metallsubstrats folgt PF_3 dem gleichen Trend wie CO (118), d.h. die Stabilität nimmt im Periodensystem von links nach rechts und von oben nach unten zu. So zerfällt PF_3 auf Fe(111) bereits weit unterhalb Raumtemperatur, während es vom benachbarten Ruthenium und Nickel durch Heizen zum größten Teil unzersetzt desorbiert werden kann. Für CO führten Brodén et al. diesen Effekt auf eine unterschiedliche Schwächung der C-O Bindung als Funktion des Substrats zurück. Aus einer Analyse der Photoemissionsspektren von CO auf einer Reihe von Metallen fanden sie, daß der energetische Abstand der $5\sigma+1\bar{u}$ und 4σ Peaks von links nach rechts und von oben nach unten im Periodensys-

tem abnimmt. Bei den in der Dissoziation aktivsten Metalle Eisen und Wolfram ist der Abstand am größten. Die Variationsbreite beträgt nach (118) etwa 1 eV. Die Autoren führten diesen Effekt auf eine Variation in der CO-Bindungslänge zurück, die sich im Abstand des stark bindenden $1\bar{\pi}$ zum schwach bindenden 4σ -Orbital bemerkbar machen soll. Der Effekt ist jedoch recht groß, in der gleichen Größe wie die Variation der Energie des Donororbitals $8a_1$ beim PF_3 als Funktion des Substrats. Da bei CO das $1\bar{\pi}$ - und das Donororbital 5σ in UPS nicht aufgelöst sind, ist es möglich, daß der Effekt auf eine unterschiedlich starke Ankoppelung an das Metall hervorgerufen wird, besonders weil er den gleichen Trend zeigt wie bei PF_3 . Eine eindeutige Änderung der Bindungsabstände im PF_3 konnte in UPS nur bei Pt und Ir festgestellt werden (Kap.6.2.2.), und der Effekt beträgt hier nur 0,2 eV. Obwohl die PF_3 -Bindung dort stärker ist, dissoziiert PF_3 auf der unrekonstruierten Iridiumfläche ab 570 K. Allerdings ist PF_3 bei dieser Temperatur von allen anderen Flächen bereits desorbiert, so daß der Zerfall hier einfach durch die höhere Substrattemperatur erklärt werden kann.

Die offene Fe(111)-Fläche ist für die Dissoziation von PF_3 aktiver als die dichter gepackte Fe(110). Diese größere Aktivität offener gegenüber geschlossenen Flächen ist bei bcc-Metallen allgemein zu finden (7,90,118).

Die Zerfallstendenz von PF_3 ist qualitativ umgekehrt proportional zu der Stabilisierung des $8a_1$ -Orbitals. Dies ist besonders deutlich bei Eisen, wo die weniger aktive (110)-Fläche eine höhere Absenkung dieses Orbitals bewirkt als die (111). Da dieses Orbital im Bereich der P-F-Bindung antibindend wirkt, ist es naheliegend, hier einen kausalen Zusammenhang zu sehen. Die Energien des bindenden $8a_1$ -Orbitals aus Tabelle 6.2 deuten auf den gleichen Trend hin, jedoch liegt der Effekt innerhalb 0,1 eV, außer bei den 5d-Metallen, und ist mit großer Vorsicht zu betrachten. Die Infrarotuntersuchungen von Blyholder und Sheets (42) an PF_3 adsorbiert auf den Übergangsmetallen Fe, Ni und Pd in einer Ölmatrix zeigen Streckfrequenzen,

die der Stabilität von PF_3 auf den Oberflächen direkt proportional sind. Diese Befunde sprechen dafür, daß zumindest ein Zusammenhang besteht zwischen der Zerfallstendenz und der Stabilisierung oder Destabilisierung der Bindungsenergien im Liganden durch Adsorption, wenn auch sicher andere Effekte eine große Rolle spielen, wie z.B. die Affinität des Metalles zu den Zerfallsprodukten.

Der Zerfall von PF_3 an den Metalloberflächen ist nicht zu vergleichen mit dem der Komplexe: Letztere setzen beim Erhitzen den Liganden frei, und das Metall wird abgeschieden (11). Dieser Unterschied ist natürlich darauf zurückzuführen, daß die Oberflächen mit vielen Substratatomten für den Zerfall mehr Reaktionspfade anbietet als ein einzelnes Metallatom.

7. Kupfer-Nickellegierungen

7.1. Vorbemerkungen

Die Chemisorptionseigenschaften von Legierungen der Metalle Kupfer und Nickel sind in der Vergangenheit viel untersucht worden (104-106). Die Legierungen dieser beiden Metalle sind besonders interessant, da diese, obwohl benachbart im Periodensystem, drastisch unterschiedliche Chemisorptionseigenschaften besitzen und man Legierungen beliebiger Zusammensetzung herstellen kann. Bei Adsorptionsuntersuchungen an diesen Legierungen interessieren besonders zwei Fragen: Wie ist die Zusammensetzung der Oberfläche und wie sehr werden die Eigenschaften des einen Metalls durch die Anwesenheit der anderen Komponente beeinflusst? Frühe Arbeiten an Einkristallen konnten keinen Unterschied in der Zusammensetzung von Volumen und Oberfläche feststellen (107), während neuere Untersuchungen einstimmig im Gleichgewicht eine erhebliche Anreicherung von Kupfer an der Oberfläche fanden (108-111). Speziell die Untersuchungen von Brongersma et al. (110) mit Hilfe der besonders oberflächenempfindlichen Ionenrückstreuungsmethode zeigten, daß selbst Legierungen, die nur 10% Cu enthalten, im Gleichgewicht eine nahezu reinen Monoschicht von Kupfer an der Oberfläche besitzen. Zu der Frage nach dem wechselseitigen elektronischen Einfluß der Legierungskomponenten, auch "Ligand-Effekt" genannt, zeigt sich aus $\Delta\Phi$ (106), TDS (105, 106) sowie Infrarotuntersuchungen (112), daß die Chemisorptionsbindung nahezu ausschließlich von den Eigenschaften der reinen Komponenten bestimmt wird.

Die Photoemissionsspektren von Phosphortrifluorid auf Kupfer und Nickel unterscheiden sich in der energetischen Absenkung des Donororbitals $8a_1$ relativ zu den nichtbindenden Fluororbitalen. Eine Adsorptionsstudie von PF_3 auf Legierungen dieser beiden Metalle kann weiteren Aufschluß über die Natur der Oberfläche und deren chemisorptiven Eigenschaften erbringen.

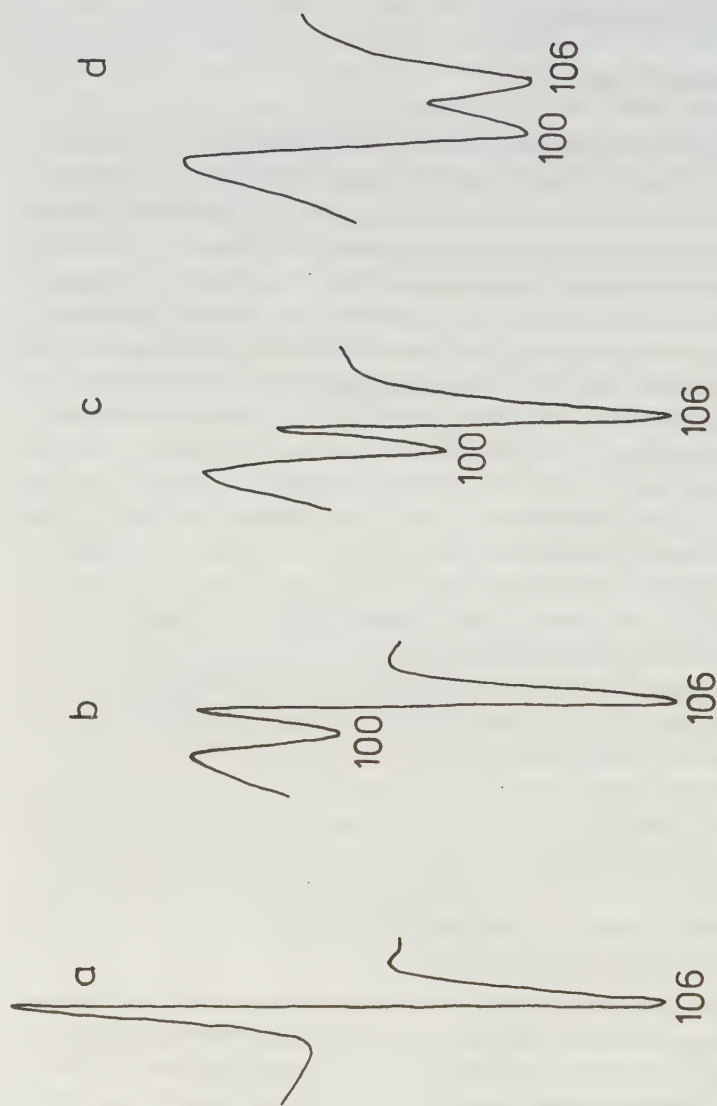


Abb. 7.1 Auger M_{11} , M_{45} , M_{45} Spektrum der Cu-Ni-Legierungen mit
 a) 84% Cu, b) 40% Cu, c) 20% Cu im Volumen, d) 20% Cu,
 Probe nach Sputtern und Tempern bei 525 K

7.2. Die reinen Flächen

7.2.1. Augerelektronenspektroskopie

Drei Einkristallproben mit den atomaren Zusammensetzungen Cu: Ni von 20:80, 40:60 und 84:16 wurden untersucht. Die Flächenorientierungen waren 111, 110 und 100. Die Proben wurden durch Sputtern (Ar^+ , 3 kV) und Tempern bei ca. 1000 K in mehreren Zyklen gereinigt. Nach dem letzten Ionenbeschuss wurden die Oberflächen durch zehnminütiges Tempern bei 800 K ausgeheilt. Dabei verschwanden bei den nickelreichen Proben auch Reste von Kohlenstoff von der Oberfläche. Die kupferreiche Legierung mußte vor dem Tempern mit einigen Langmuir Sauerstoff belegt werden, um den Kohlenstoff zu entfernen. Die Reinheit der Oberflächen wurde mit AES kontrolliert. Um die Oberflächenzusammensetzung der Proben zu untersuchen, wurden die M_1, M_{45}, M_{45} Augerübergänge von Nickel und Kupfer bei 100 und 106 eV aufgenommen (Abb. 7.1). Die mittlere Ausdringtiefe der Elektronen bei dieser Energie beträgt etwa 2 Atomlagen (113). Die Spektren der bei 800 K getemperten Proben zeigten bei weiterem Heizen keine Veränderung mehr. Die Oberflächenzusammensetzung dieser Proben entspricht somit dem Gleichgewicht. Die Konzentrationen wurden nach Chang (114) aus den Peak-zu-Peak Höhen bestimmt, unter Berücksichtigung eines relativen Empfindlichkeitsfaktors $I_{\text{Cu}}/I_{\text{Ni}}$ von 1,3 (106). Für die Legierungen mit Volumenkonzentrationen von 20:80, 40:60 und 84:16 mißt man so Oberflächenzusammensetzungen von 55%, 75% und 100% Kupfer. Es ist also eine sehr deutliche Kupferanreicherung bei allen Flächen feststellbar. Da die Ausdringtiefe der Elektronen jedoch mehr als eine Monolage beträgt (s.o.), kann man keine Aussage über die Zusammensetzung der für die Chemisorption wichtige oberste Lage machen. Ferner muß berücksichtigt werden, daß die M_1, M_{45}, M_{45} Übergänge von Cu und Ni überlappen, worunter die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung leidet.

7.2.2. Photoemission

Abb. 7.2 zeigt die HeII-Spektren der bei 800 K getemperten Proben. Man erkennt zwei Peaks; einen unmittelbar unter E_F und einen, dessen Anstieg bei 2 eV unter E_F beginnt. Beide Zustände entsprechen den Lagen der respektiven d-Bänder der reinen Metalle. Die Beobachtung, daß die d-Bänder von Kupfer und Nickel weitgehend ihren eigenständigen Charakter behalten, wurde zuerst von Seib und Spicer gemacht (115). Sie zeigt, daß kaum Ladungsübertragung vom Kupfer zum elektronenärmeren Nickel erfolgt. Diese Eigenschaft der Cu-Ni Legierungen ist im Rahmen der sog. "Coherent Potential Approximation" theoretisch verstanden worden (116). Die Formen der d-Bänder unterscheiden sich jedoch bei den Legierungen von denen der reinen Metalle. In einer Studie mittels hochauflösender Photoemission fanden Heimann et al. (111), daß sich die Bandstrukturen der Legierungen von denen der reinen Komponenten Cu und Ni unterscheiden. Dieser Umstand würde es fragwürdig machen, aus den d-Band-Intensitäten die Zusammensetzung der Oberfläche bestimmen zu wollen. Um auch bei UPS in der Frage der Oberflächen-segregation zumindest zu einer ja-nein Aussage zu gelangen, wurde mit der 80:20-Probe ein grob winkelaufgelöstes Experiment gemacht. Dabei wurde der Polarwinkel der Probe zum Analysator, ausgehend von einem Winkel kleiner als 45° stufenweise vergrößert. Das Verhältnis der d-Band-Intensitäten Ni:Cu nahm dabei stark ab. Da große Polarwinkel das Nachweisen von Elektronen aus tieferen Lagen benachteiligen, spricht dieses Ergebnis für ein Konzentrationsgefälle an der Oberfläche im Sinne einer Kupfersegregation.

Es ist bekannt, daß Kupfer schneller gesputtert wird als Ni (117). Auger- und Photoemissionsspektren von gesputterten Oberflächen bestätigten dieses. So zeigte z.B. die 20:80-Probe nach einer Stunde Argonbeschuß kein Kupfer im UP-Spektrum. Einfaches Heizen auf 525 K ließ das Spektrum unverändert. Erst Heizen auf höhere Temperaturen brachte wieder Kupfer an

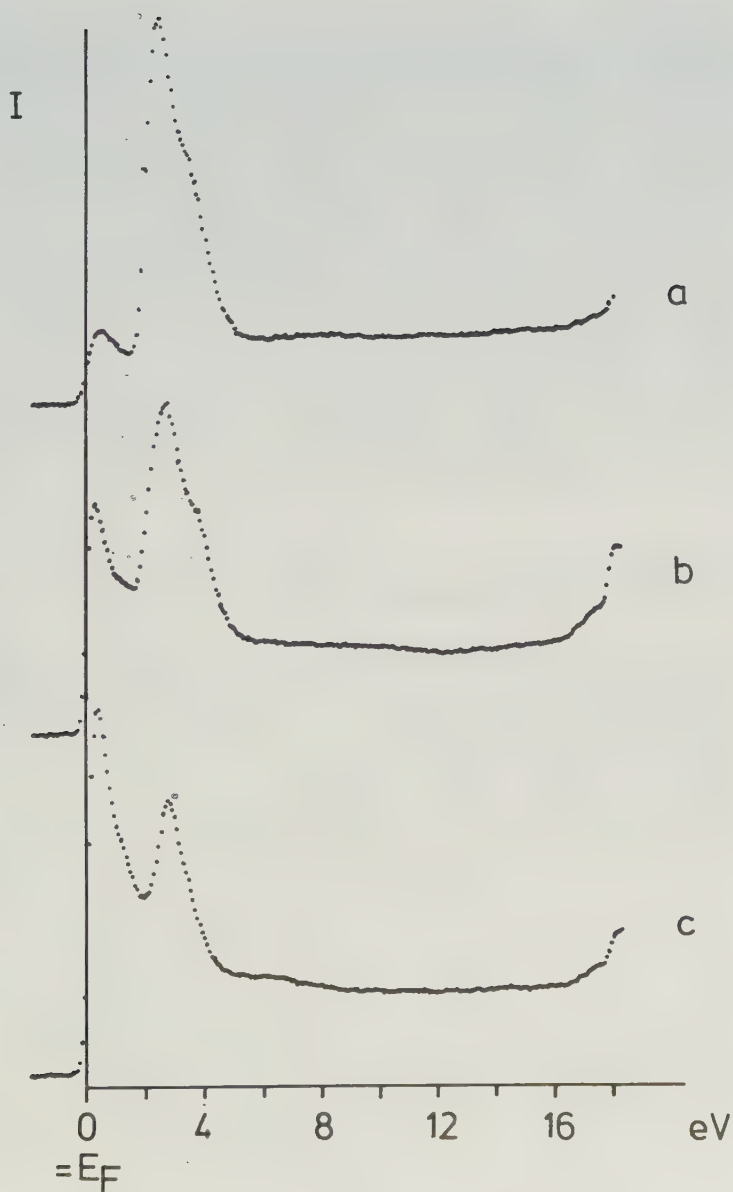


Abb. 7.2 He II-Spektren der Cu-Ni Legierungen mit
a) 84% Cu, b) 40% Cu, c) 20% im Volumen

die Oberfläche. Yu et al. (105) nutzten diese gehemmte Kupfersegregation, um, ausgehend von einer Probe mit 10% Cu-Gehalt, Legierungsoberflächen mit unterschiedlichem Kupferanteil herzustellen. Dieser Versuch wurde mit der 20:80 Probe wiederholt. Eine frisch gesputterte Oberfläche war jedoch mit Kohlenstoff und Sauerstoff verunreinigt. Nur durch ein viertelstündiges Tempern bei 525 K in 10^{-6} Torr Wasserstoff konnte eine einigermaßen saubere Oberfläche gewonnen werden. Nach dieser Behandlung waren jedoch wieder erhebliche Mengen an Kupfer an die Oberfläche diffundiert, so daß das UP-Spektrum dieselbe Konzentration aufwies wie die Probe im Gleichgewicht in Abb. 7.2. Lediglich das Augerspektrum zeigte, daß sich noch keine Gleichgewichtskonzentration eingestellt hatte (Abb. 7.1). Eine so präparierte Oberfläche wurde ebenfalls zur Adsorptionsuntersuchung herangezogen.

7.3. Adsorption von Phosphortrifluorid.

Die Proben mit einem Cu:Ni-Gehalt von 40:60 und 84:16 wurden solange getempert, bis sich eine Gleichgewichtszusammensetzung in der Oberfläche eingestellt hatte, gemessen an den M_{45} , M_{45} , M_{45} Übergängen. Die Probe mit der Zusammensetzung Cu:Ni 20:80 dagegen wurde -wie im vorigen Abschnitt beschrieben- nur bei 525 K getempert, um eine Gleichgewichtsegregation zu verhindern. Alle Proben wurden dann auf 100 K abgekühlt und, mit Ausnahme der 40:60 Legierung, dosenweise mit PF_3 belegt. Die Adsorption wurde mit UPS (HeII) verfolgt. Dabei wuchsen gleichmäßig, ohne Peakverschiebungen die PF_3 -Strukturen, die in Abb. 7.3 gezeigt sind. Die Energieseparierung des $8a_1$ zu dem $6e+1a_2$ Peak, die die Stärke der σ -Ankopplung charakterisiert, beträgt bei allen Flächen zwischen 2,6 und 2,7 eV. Der Wert für die Kupfer (110)-Fläche beträgt 2,66 eV, der für Ni (111) 2,35 eV. Die Werte an den Legierungsoberflächen entsprechen also demjenigen der reinen Kupferfläche. PF_3 sieht an der Oberfläche der Legierungen also im wesentlichen nur Kupfer, selbst an der Probe mit nur 20% Kupfergehalt, die

gemäß dem Augerspektrum noch keine vollständige Gleichgewichtseinstellung zeigte. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits bei der Adsorption von Kohlenoxid gemacht (119). Da PF_3 auf Nickel eine bedeutend höhere Adsorptionsenergie besitzt als auf Kupfer (siehe Kap. 6.8.2.), würde man eine bevorzugte Besetzung von Nickelplätzen an den Legierungsoberflächen erwarten, besonders bei kleinen Bedeckungsgraden. Die Photoemissionsspektren zeigen bei sukzessiver Adsorption jedoch nichts dergleichen. Man muß also annehmen, daß die Zahl der Nickelplätze an den Oberflächen verschwindend gering ist. Da aber die Auger- sowie UP-Spektren noch erhebliche Mengen an Nickel zeigen, gemessen an den respektiven Volumenkonzentrationen, muß wegen der geringen Ausdringtiefe der Elektronen bei diesen Energien (ca. 2 Atomlagen) die Kupferanreicherung sich im wesentlichen nur auf die oberste Schicht beschränken. Zu demselben Schluß kamen auch Brongersma et al. (110) an Hand der Ionenrückstreuungsmethode sowie Heimann et al. mit Photoemissionsexperimenten (111). Letztere fanden, daß das Spektrum einer Probe mit einem Kupfergehalt von 24% demjenigen eines aufgedampften monoatomaren Kupferfilms auf Nickel ähnelt. Die Segregation von Kupfer bei der 20:80 Probe selbst bei 525 K ist auch im Einklang mit Brongersma's Messungen. Für eine Probe mit 50% Cu fand er eine relativ rasche Diffusion von Kupfer an die Oberfläche bereits bei 470 K. Die Tatsache, daß AES für diese 20:80-Probe noch keine Gleichgewichtseinstellung zeigte, kann man dadurch erklären, daß die Kupfersegregation rasch auf Kosten der oberflächennahen Schichten geschieht, während die Nachlieferung aus dem Kristallinneren nur langsam erfolgt. Da das UP-Spektrum im Gegensatz zu AES bereits eine vollständige Segregation anzeigte, läßt dies den Schluß zu, daß die Ausdringtiefe der HeII-Photoelektronen (E_{kin} ca. 35-40 eV) kleiner ist als die der Augerelektronen mit ca. 100 eV kinetischer Energie, in Übereinstimmung mit der Ausdringtiefenkurve aus Lit. (113)

Die oberste Atomlage besteht also bei allen untersuchten Legierungen hauptsächlich aus Kupfer, das bei den nickelreichen Proben im Kontakt mit einer erheblichen Menge Nickel in der zweiten Lage steht. Dennoch zeigen die PF_3 -Spektren eine σ -Ankoppelung, die der des reinen Kupfers entspricht. Die Nickelatome haben also keinen erkennbaren Einfluß auf die Elektronenstruktur des Adsorbatkomplexes. Dies steht im Einklang mit der generell gefundenen geringen "Ligand-Wechselwirkung" in diesem System (s.o.) und ist ein weiterer Beweis für den lokalen Charakter der Chemisorptionsbindung.

8. Zusammenfassung

Die Chemisorption von Phosphortrifluorid an Übergangsmetall-oberflächen wurde untersucht. Als Meßmethoden wurde dabei die Photoemissionsspektroskopie, die Änderung der Austrittsarbeit, die Elektronenenergieverlustspektroskopie, die Thermische Desorptionsspektroskopie, die Beugung langsamer Elektronen sowie die Augerelektronenspektroskopie verwendet.

Bei 100 K adsorbiert PF_3 an allen Übergangsmetallflächen molekular. Die Bindung erfolgt über das Phosphoratom. Die Ionisationspotentiale an der Oberfläche wurden gemessen und über einen Referenzpeak mit denen des freien PF_3 sowie dessen ein-kernigen, nullwertigen Metallkomplexen verglichen. Es zeigte sich, daß vor allem das σ -Donororbital $8a_1$ an der Chemisorption beteiligt ist. Seine energetische Absenkung ist vom Metall abhängig und nimmt mit steigender Ordnungszahl des Metallatoms zu. Bei den fcc-Metallen Ni, Pd, Pt und Ir stimmt die Lage des $8a_1$ -Orbitals mit den Komplexen überein. Eine Flächenabhängigkeit wurde nicht gefunden. Für diese Metalle ist also die Natur des Elements und nicht der Oberfläche für die Ankoppelung des Liganden maßgeblich. Die Bindung erfolgt im wesentlichen über das s-Orbital der Metalle. Das hcp-Metall Ruthenium zeigt für die (001)-Fläche eine stärkere Delokalisierung des Donororbitals über die Oberfläche als über das einzelne Atom. Bei den bcc-Metallen Chrom und Eisen ergab sich eine Flächenabhängigkeit der σ -Ankoppelung an das Metall. Besonders bei den Fe(110)- und (111)-Flächen ist die Bindung stark unterschiedlich: während die $8a_1$ -Energie bei der (111)-Fläche der des Komplexes entspricht, ist sie bei Fe(110) fast ein eV stärker. Das restliche Spektrum von PF_3 wird bei der Adsorption wenig verändert. Bei den 5d-Elementen Ir und Pt zeigt die Lage des bindenden $6a_1$ -Orbitals eine Verkürzung der P-F Bindung an, wie sie auch im Platinkomplex zu finden ist. Bei den Oberflächen Fe(110), Ni(111) und Pd(111) wurden abgespaltene d-Zustände gefunden und der π -Rückbindung vom Metall in das $7e$ -Orbital des PF_3 zugeordnet.

Das Elektronenenergieverlustspektrum von PF_3 auf $\text{Ru}(001)$ zeigt drei Verluste, die Anregungen aus PF_3 -Orbitalen sowie einem Charge-Transfer Übergang aus dem π -Rückbindenden Orbital in in das 7e Niveau am PF_3 zugeordnet wurden. Die Energie der CT-Bande bestätigt die Erklärung der abgespaltenen d-Zustände in den UP-Spektren.

Die Austrittsarbeitsänderung der Proben nach Adsorption von PF_3 ist sowohl positiv als auch negativ und klein, obwohl das Dipolmoment des PF_3 eine große Austrittsarbeitserhöhung bei allen Flächen hätte erwarten lassen. Als Erklärung wird eine adsorbatinduzierte Ladungstrennung im Metall vorgeschlagen mit einem Dipolmoment, das dem des PF_3 entgegenwirkt.

Die Photoemissionsspektren von PF_3 an den Oberflächen zeigen Relaxationsverschiebungen. Setzt man zur Berechnung der Absolutwerte der Ionisationspotentiale die Austrittsarbeit der voll belegten Proben an, so erhält man eine für alle Metalle einheitliche Relaxationsverschiebung von knapp 2 eV.

LEED-Untersuchungen an den Flächen $\text{Ni}(111)$ und $\text{Pd}(111)$ ergaben nach Adsorption von PF_3 eine 2×2 Überstruktur, aus der mit Hilfe eines abgeschätzten Van der Waals Radius' für PF_3 auf ein Bedeckungsgrad von einem Viertel geschlossen wurde.

Die Adsorptionskinetik für PF_3 wurde für die Flächen $\text{Fe}(110)$, $\text{Ru}(001)$ sowie $\text{Ir}(100)$ 5×1 und 1×1 gemessen. Der Haftkoeffizient ist bis nahezu volle Belegung konstant. Sein Wert wurde für Ruthenium zu 0,1 bestimmt.

Heizt man die mit PF_3 belegten Proben hoch, so kann das Molekül entweder desorbieren oder zerfallen. Bei den Edelmetallen Ru , Pd , Ir , Pt , Cu sowie Ni tritt vornehmlich Desorption ein. Die Desorptionstemperaturen entsprechen denjenigen von CO auf den gleichen Flächen. Die relativen Bindungsenergien entsprechen denen von ein- und mehrkernigen Metallkarbonylen.

Die Adsorptionsenergie von PF_3 auf Kupfer ist viel geringer als auf den Übergangsmetallen. Dennoch zeigt das Photoemissionsspektrum eine starke Ankoppelung des Liganden an das Metall. Die geringe Adsorptionsenergie wird auf besetzte anti-bindende Orbitale in diesem System zurückgeführt.

Auf den Metallen Chrom und Eisen tritt bei Hochheizen vornehmlich Zerfall ein, wobei die offene $\text{Fe}(111)$ -Fläche PF_3 bei tieferen Temperaturen zersetzt als die dicht gepackte (110) . Die Zerfallsprodukte sind atomares Fluor und Phosphor. Die Stabilität des Moleküls an den Oberflächen konnte mit dem Grad der Entleerung des im PF_3 antibindenden $8a_1$ -Orbitals in Zusammenhang gebracht werden.

Ferner wurden Kupfer-Nickellegierungen mit drei verschiedenen Zusammensetzungen untersucht (20, 40 und 84% Cu). Die Augerspektroskopie zeigt für alle drei Proben eine Anreicherung von Kupfer an der Oberfläche. Auf die Legierungsoberflächen wurde bei 100 K PF_3 adsorbiert. Die Photoemission ergab PF_3 -Spektren, die denen auf reinem Kupfer entsprachen. Daraus wurde geschlossen, daß die Legierungsoberflächen in allen Fällen im wesentlichen nur aus Kupfer bestehen, und daß diese Segregation hauptsächlich auf die oberste Atomlage beschränkt ist. Ein "Ligand-Effekt" seitens der Nickelatome konnte in den UP-Spektren nicht festgestellt werden.

1. C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik
R. Oldenbourg Verlag, München (1973)
2. W.F. Egelhoff, Jr., G.G. Tibbetts, Solid State Commun. 29,
53 (1979)
M.G. Mason, L.J. Gerenser, S.-T. Lee, Phys. Rev. Letters 39,
288 (1977)
3. M. Grunze, Chem. Phys. Letters 42, 409 (1978)
4. R.P. Messmer, S.K. Knudson, K.H. Johnson, J.B. Diamond,
C.Y. Yang, Phys. Rev. B 13, 1396 (1976)
5. H. Conrad, G. Ertl, H. Knözinger, J. Küppers, E.E. Latta,
Chem. Phys. Letters 42, 115 (1976)
6. E.W. Plummer, W.R. Salaneck, J.S. Miller, Phys. Rev. B 18,
1673 (1978)
7. Siehe z.B. G. Ertl in: The Nature of the Surface Chemical
Bond, Herausgeber T.N. Rhodin und G. Ertl, North Holland
(1979)
8. Siehe z.B. R.P. Messmer in Lit (7).
9. M. Moskovits, J.E. Hulse, Surface Sci. 61, 302 (1976)
10. J.E. Hulse, M. Moskovits, Surface Sci. 57, 125 (1976)
11. Th. Kruck, Angew. Chem. 79, 27 (1967)
12. W. Domke, L.S. Cederbaum, J. Schirmer, W. von Niessen,
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft,
München, 1978
13. J.A. Connor, M. Considine, I.H. Hillier, D. Briggs,
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 12, 143 (1977)
14. H.D. Hagstrum, Surface Sci. 54, 197 (1976)
15. J.Q. Broughton, D.L. Perry, Surface Sci. 74, 307 (1978)
16. J.W. Gadzuk, J. Vac. Sci. Technol. 12, 287 (1975)
17. J.W. Gadzuk, Phys Rev. B 14, 2267 (1976)
18. B.I. Dunlap, J.W. Gadzuk, zur Veröffentlichung in Surface
Sci. vorgesehen.

19. J.W. Gadzuk, Phys. Rev. B 20, 515 (1979)
20. J. Küppers, Surface Sci. 36, 53 (1973)
21. D.L. Mills, Surface Sci. 48, 59 (1975)
22. G.W. Rubloff, Solid State Commun. 26, 523 (1978)
23. F.P. Netzer, J.A.D. Matthew, Solid State Commun. 29, 209, (1979)
24. G. Ertl, J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie (1973)
25. N.D. Lang, W. Kohn, Phys. Rev. B 3, 1215 (1971)
26. J. Hölzl, F.K. Schulte in: Springer Tracts in Modern Physics Vol. 85: Solid State Physics, Springer Verlag (1977) mit weiteren Literaturangaben
27. E. Wood, J. Appl. Phys. 25, 1306 (1964)
28. C. Malatesta, S. Cenini, Zerovalent Compounds of Metals, Academic Press (1974) P 97
29. I.H. Hillier, V.R. Saunders, Chem. Commun. (1970) 316
30. P.J. Bassett, D.R. Lloyd, I.H. Hillier, V.R. Saunders, Chem. Phys. Letters 6, 253 (1970)
31. V. Strohmeier, F. Mueller, Chem. Ber. 100, 2812 (1967)
32. R.A. Head, J.F. Nixon, N.P.C. Westwood, R.J. Clark, J. Organomet. Chem. 145, 75 (1978)
33. J. Chatt, G.J. Leigh, Angew. Chem. 90, 442 (1978)
34. D.L.S. Brown, J.A. Connor, H.A. Skinner, J.C.S. Faraday I 70, 1649 (1974)
35. F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie (1968)
36. P.J. Bassett, B.R. Higginson, D.R. Lloyd, N. Lynaugh, P.J. Roberts, J.C.S. Dalton (1974) 2316
37. J.P. Maier, D.W. Turner, J.C.S. Faraday II 68, 711 (1972)
38. P.J. Bassett, D.R. Lloyd, J.C.S. Dalton (1972) 248

39. R.A. Head, J.F. Nixon, G.J. Sharp, R.J. Clark, J.C.S. Dalton (1975) 2054
40. J.M. Savariault, A. Sérafini, M. Pélissier, P. Cassoux, Theoret. Chim. Acta 42, 155 (1976)
41. H. Itoh, B. Kunz, Chem. Phys. Letters 64, 576 (1979)
42. G. Blyholder, R. Sheets, J. Colloid. Interface Sci. 46, 380 (1974)
43. P.A. Redhead, Trans. Farad. Soc. 57, 641 (1961)
44. D.F. Torgerson, J.B. Westmore, Can. J. Chem. 53, 933 (1975)
45. H. Michel, Dissertation, Universität München (1975)
J. Küppers, H. Michel, Appl. Surface Sci. 3, 179 (1978)
46. E.E. Latta, Dissertation, Universität München (1975)
47. M. Weiss, G. Ertl, F. Nitschké, Appl. Surface Sci. 3, 614 (1979)
48. H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E.E. Latta, Faraday Discussions of the Chemical Society 58, 116 (1974)
49. J.C. Fuggle, M. Steinkilberg, D. Menzel, Chem. Phys. 11, 307 (1975)
50. H. Conrad, J. Küppers, F. Nitschké, F.P. Netzer, Chem. Phys. Letters 46, 571 (1977)
51. J. Küppers, F. Nitschké, K. Wandelt, G. Ertl, C.R. Brundle, J.C.S. Faraday I, 75, 984 (1979)
52. G. Gewinner, J.G. Peruchetti, A. Jaeglé, A. Kalt, Surface Sci. 78, 439 (1978)
53. D.E. Eastman in: Electron Spectroscopy, Herausgeber D.A. Shirley, North Holland (1972)
54. J. Küppers, F. Nitschké, K. Wandelt, G. Ertl, Surface Sci. 88, 1 (1979)
55. D.R. Lloyd, W. Lynaugh, J.C.S. Faraday II, 68, 947 (1972)
56. Th. Kruck, A. Brasch, Z. anorg. Chem., 356, 118 (1968)

57. R. Osman, C.S. Ewig, J.R. Van Wazer, Chem. Phys. Letters 54, 392 (1978)
58. J. Demuynek, Chem. Phys. Letters 45, 74 (1977)
J. Demuynek, A. Veillard, Theoret. Chim. Acta 28, 241 (1973)
59. C.L. Allyn, T. Gustaffsson, E.W. Plummer, Solid State Commun. 24, 531 (1977)
60. H. Papp, B. Pritchard, Nederlands Tijdschrift voor Vacuum-techniek 16 (1978) (Proceedings ECOSS I)
61. H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E.E. Latta, Solid State Commun. 17, 613 (1975)
62. S.A. Isa, R.W. Joyner, M.W. Roberts, J.C.S. Chem. Comm. (1977) 377; J.C.S. Faraday I, 74, 546 (1978)
63. J. Kanski, L. Ilver, P.O. Nilsson, Solid State Commun. 26, 339 (1978)
64. G. Doyen, G. Ertl, Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces (Vienna 1977)
65. W. Braun, G. Meyer-Ehmsen, M. Neumann, E. Schwarz, Solid State Commun. 30, 605 (1979)
66. H. Conrad, Dissertation, Universität München (1976)
67. D.R. Lloyd, E.W. Schlag, Inorg. Chem. 8, 2544 (1969)
68. H.L. Yu, J. Chem. Phys. 69, 1755 (1978)
69. G. Doyen, Dissertation, Universität München (1975)
70. K. Klapper, H.F. Kempin, G. Ertl, Phys. Rev. Letters 41, 333 (1978)
71. K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, J. Chem. Phys. 60, 4719 (1974)
72. J. Pritchard, J. Vacuum Sci. Technol. 9, 895 (1972)
73. D. Menzel, Jap. J. of Applied Physics, Suppl. 2, Part 2, 229 (1974)
74. H. Conrad, G. Ertl, J. Koch, E.E. Latta, Surface Sci. 43, 462 (1974)

75. G. Ertl, M. Neumann, K.M. Streit, Surface Sci. 64, 393 (1977)
76. G. Brodén, T.N. Rhodin, Solid State Commun. 18, 105 (1976)
77. K. Hermann, P.S. Bagus, Phys. Rev. B 16, 4195 (1977)
78. G. Brodén, H.P. Bonzel, Surface Sci. 84, 100 (1979)
79. J.E. Demuth, Surface Sci. 65, 369 (1977)
80. K. Kraemer, D. Menzel, Ber. Bunsenges. 78, 591 (1974)
81. R. Hesse, P. Staib, D. Menzel, Appl. Phys. 18, 227 (1979)
82. Lit. 28, S. 100
83. F.P. Netzer, R.A. Wille, J.A.D. Matthew, Solid State Commun. 21, 97 (1977)
84. C.M. Humphries, A.D. Walsh, P.A. Warsop, Discussions of the Faraday Society 35, 148 (1963)
85. H. Suzuki, Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules, Academic Press (1967) S. 192
86. Handbook of Chemistry and Physics, 55. Auflage, CRC Press (1974-1975)
87. K. Schönhammer, Surface Sci. 83, L633 (1979)
88. P.A. Redhead, J.P. Hobson, E.V. Kornelsen, The Physical Basis of Ultrahigh Vacuum, Chapman and Hall (1968)
89. S. Fraga, J. Karwowski, K.M.S. Saxena, Handbook of Atomic Data, Elsevier Scientific Publishing Company (1976)
90. G. Brodén, G. Gafner, H.P. Bonzel, Appl. Phys. 13, 333 (1977)
91. S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring, The Theory of Rate Processes, Mc Graw-Hill (1941) S. 347
92. J.H. de Boer, Advan. Catalysis 8, 89 (1956)
93. H. Ibach, W. Erley, H. Wagner, zur Veröffentlichung vorgesehen

94. H. Pfnür, P. Feulner, H.A. Engelhardt, D. Menzel, Chem. Phys. Letters 59, 481 (1978)
95. R.J. Behm, Dissertation, Universität München, in Vorbereitung
96. C.E. Housecroft, K. Wade, B.C. Smith, J.C.S. Chem. Comm. (1978) 765
97. R.H. Fowler, E.A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press (1956) S. 107
98. T. Gustafsson, E.W. Plummer, in: Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces, Herausgeber: B. Feuerbacher, B. Fitton, R.T. Willis, Wiley, 1978
99. J.H. Darling, J.S. Ogden, Inorg. Chem. 11, 666 (1972)
H. Huber, P. Kündig, M. Moskovits, G.A. Ozin, Nature Phys. Sci. 235, 98 (1972)
100. F.M. Mueller, M.G. Priestley, Phys. Rev. 148, 638 (1966)
J.B. Ketterson, M.G. Priestley, J.J. Vuillemin, Phys. Letters 20, 452 (1966)
101. H. Itoh, B. Kunz, Proceedings of the 1st Intern. Symp. on Homogeneous Catalysis, Corpus Christi, Texas Nov. -Dez. 1978
102. G.J. Ballhausen, H.B. Gray, Molecular Orbital Theory, W.A. Benjamin Inc. (1965) S. 120
103. J.F. Bulkowski, P.L. Buck, M.-F. Ludmann, J.A. Osborn, J.C.S. Chem.Comm. (1977) 498
104. W.M.H. Sachtler, R.A. Van Santen, Advan. Catalysis 26, 69 (1977)
105. K.Y. Yu, D.T. Ling, W.E. Spicer, J. Catalysis 44, 373 (1976)
106. C. Benndorf, K.H. Gressmann, J. Kessler, W. Kirstein, F. Thieme, Surface Sci. 85, 389 (1979)
107. G. Ertl, J. Küppers, Surface Sci. 24, 104 (1971), J. Vacuum Sci. Technol. 9 (1972)

108. C.R. Helms, K.Y. Yu, W.E. Spicer, Surface Sci. 52, 217 (1975)
109. J.C.M. Harberts, A.F. Bourgonje, J.J. Stephan, V. Ponec, J. Catalysis 47, 92 (1977)
110. H.H. Brongersma, M.J. Spaarnay, T.M. Buck, Surface Sci. 71, 657 (1978)
111. P. Heimann, H. Neddermayer, M. Pessa, Phys. Rev. B17, 427 (1978)
112. W.M.H. Sachtler, Y. Soma, Proc. 2nd Intern. Conf. on Solid Surfaces, Jap. J. Appl. Phys. Suppl. 2 Pt. 2, 241 (1974)
113. M.P. Shea, W.A. Drench, Surface and Interface Analysis 1, 2 (1979)
114. C.C. Chang, Surface Sci. 48, 9 (1975)
115. D.H. Seib, W.E. Spicer, Phys. Rev. B2, 1676 (1970), 2, 1694 (1970); K.Y. Yu, C.R. Helms, W.E. Spicer, P.W. Chye, Phys. Rev. B15, 1629 (1977)
116. G.M. Stock, R.W. Williams, J.S. Faulkner, Phys. Rev. B4, 4390 (1971)
117. M.L. Tarng, G.K. Wehner, J. Appl. Phys. 42, 2449 (1971)
118. G. Brodén, T.N. Rhodin, C. Brucker, R. Benbow, Z. Hurych, Surface Sci. 59, 593 (1976)
119. K. Wandelt, J. Küppers, F. Nitschké, G. Ertl, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft München, 1978

Anhang A

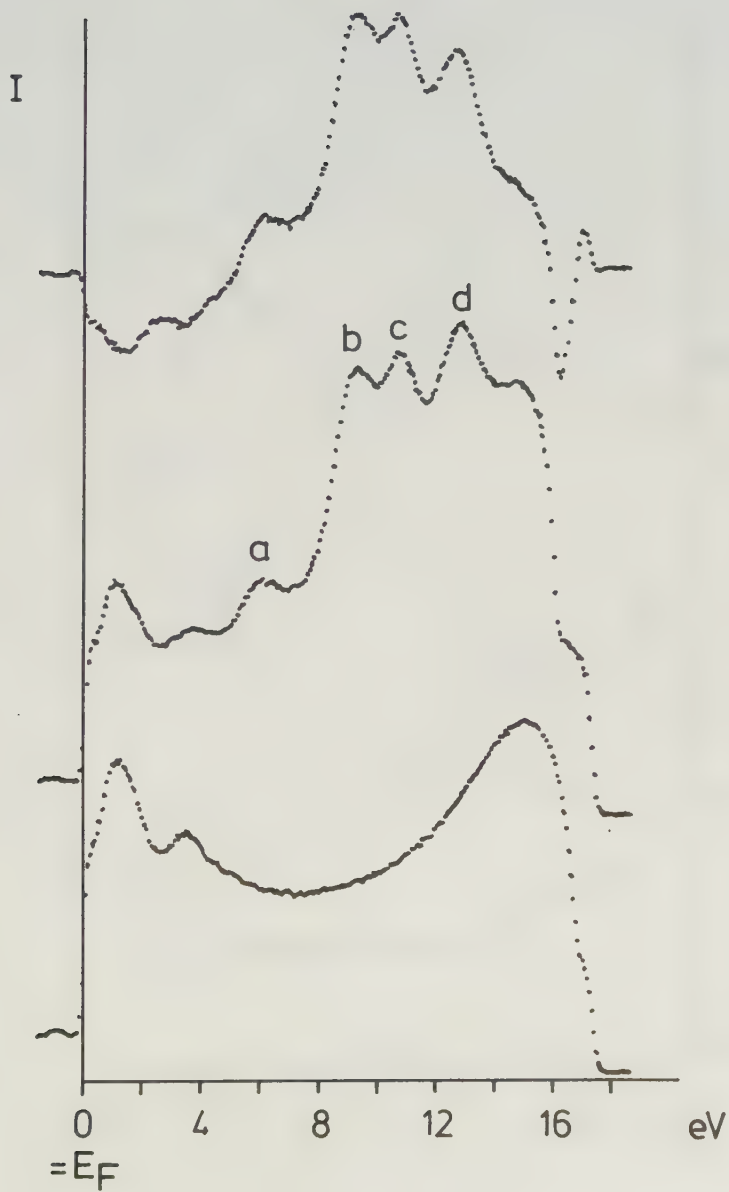
HeI und HeII Photoemissionsspektren

untere Kurven: Spektren der sauberen Metalloberflächen

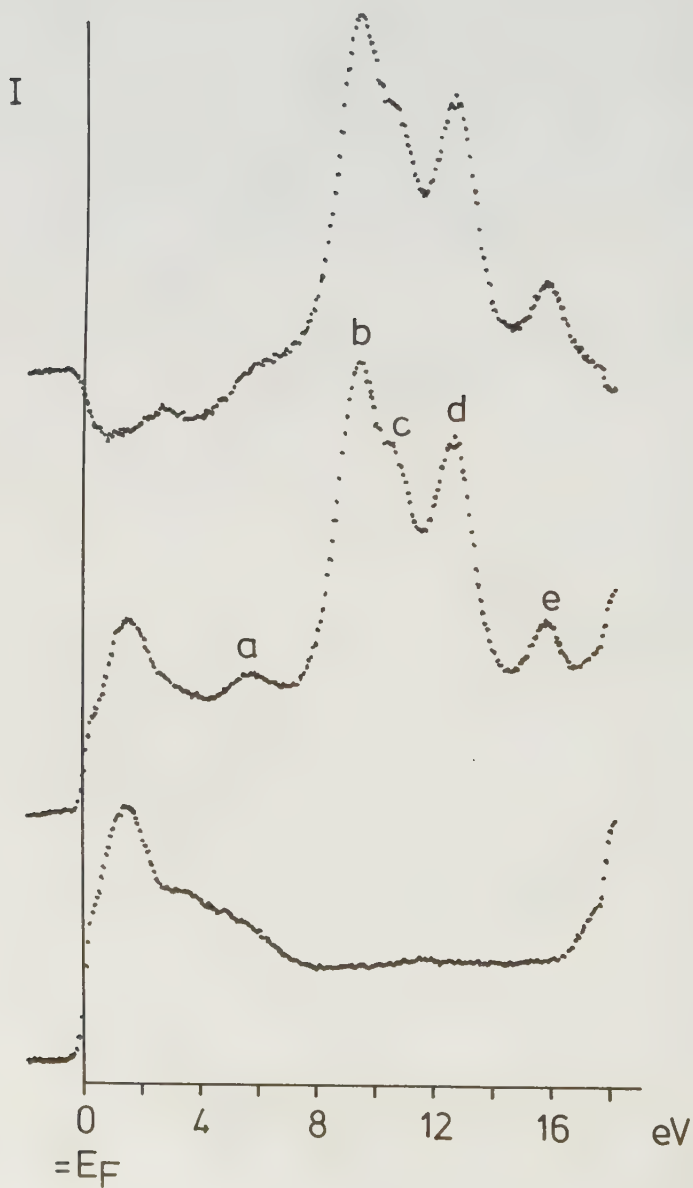
mittlere Kurven: mit PF_3 gesättigten Flächen

obere Kurven: Differenzspektren aus den reinen und adsorbat-belegten Oberflächen.

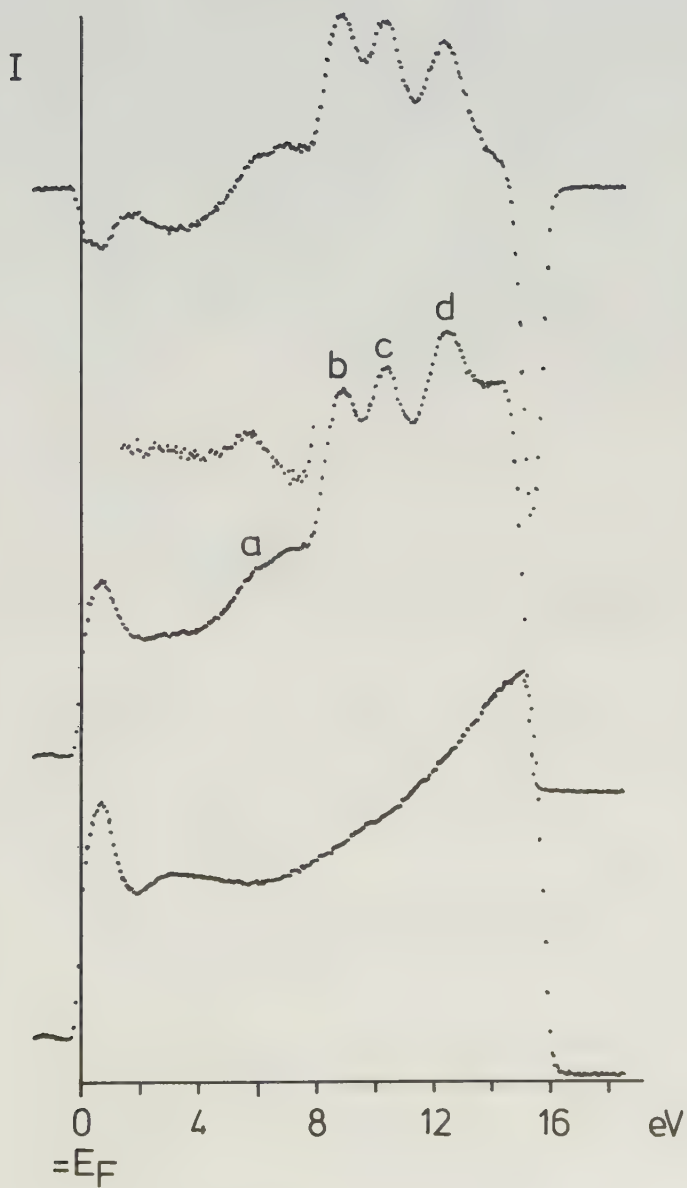
Cr poly. He I



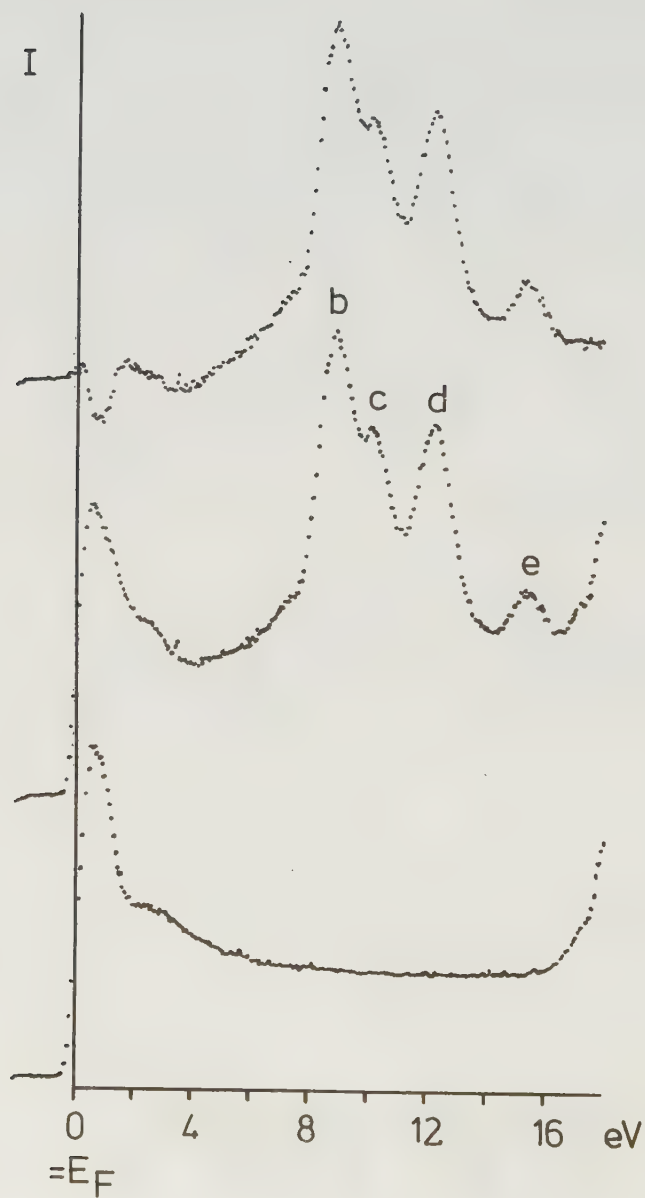
Cr poly. He II



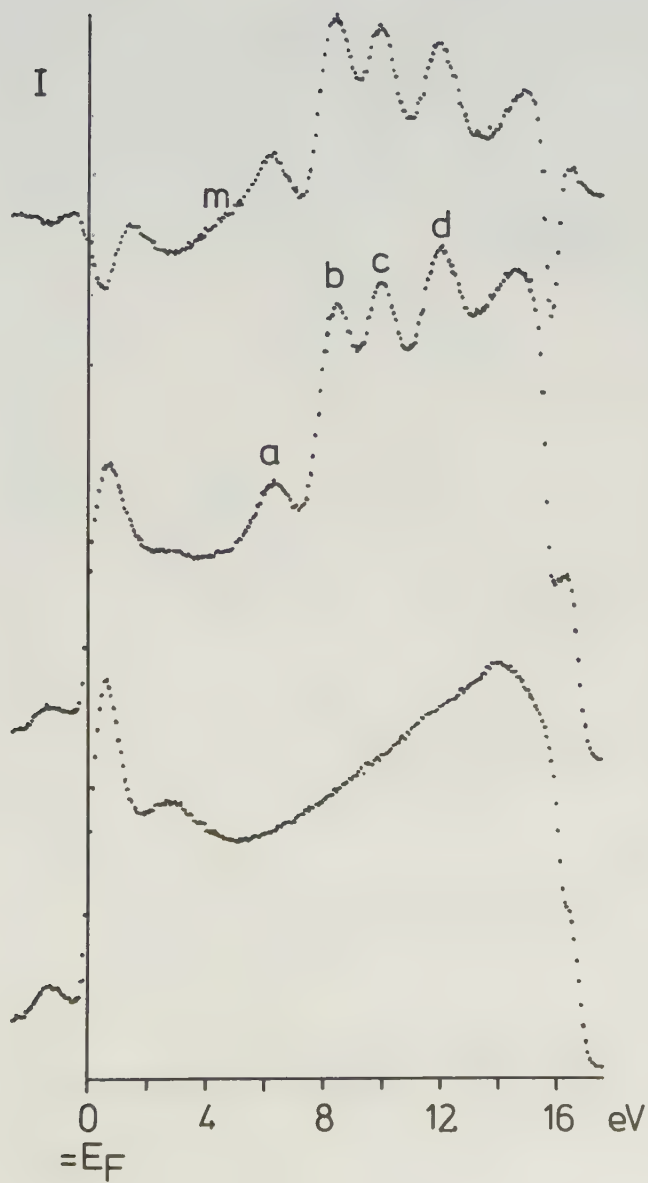
Fe (111) He I



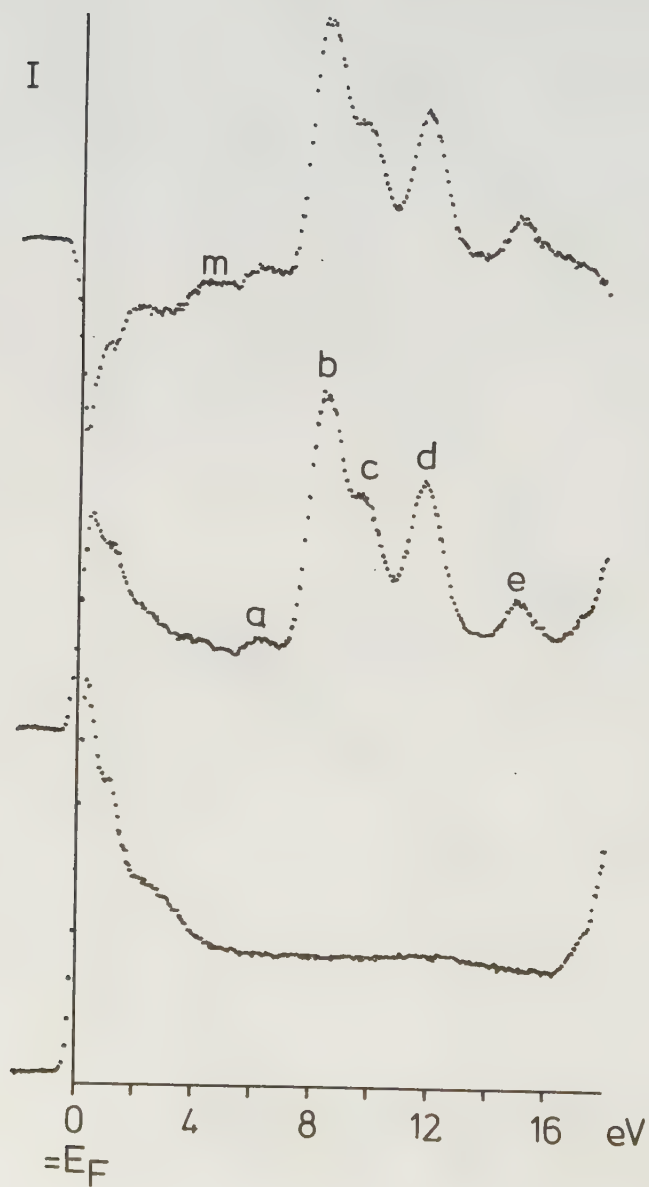
Fe (111) He II



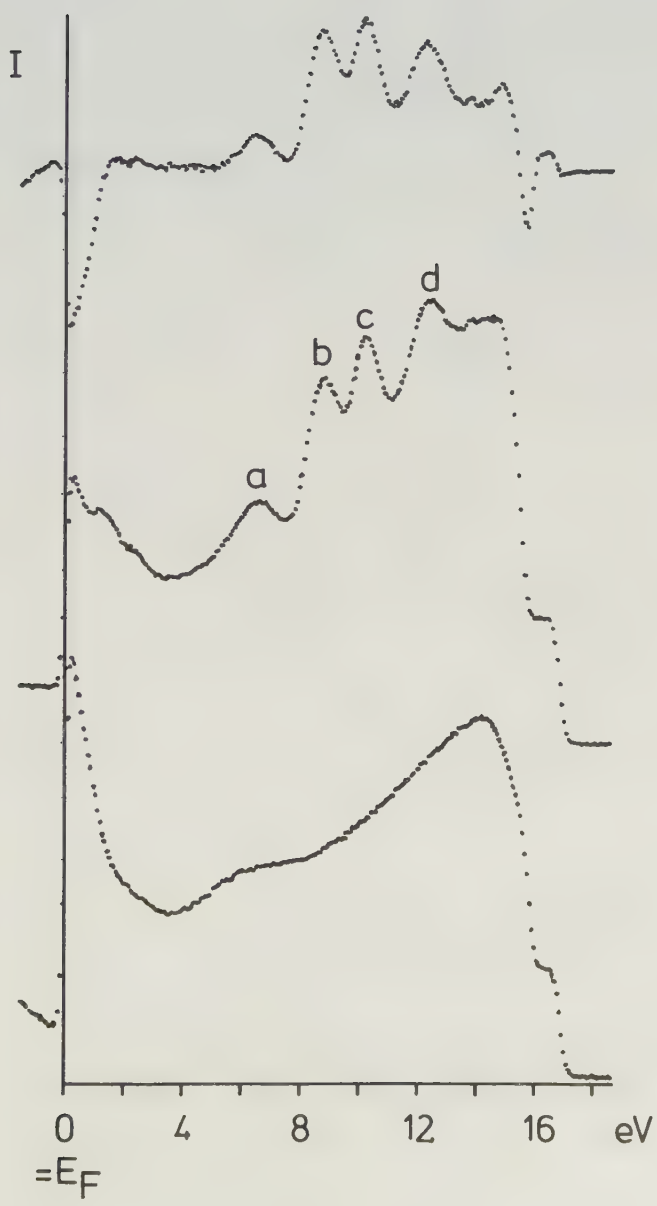
Fe(110) He I



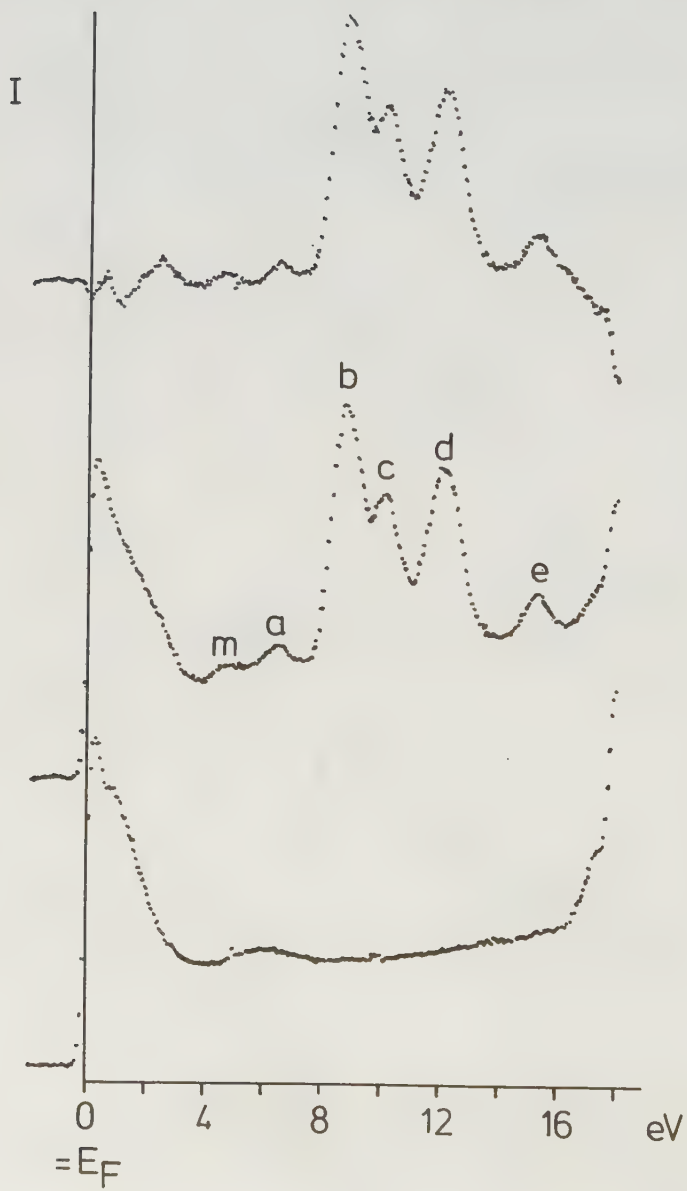
Fe (110) He II



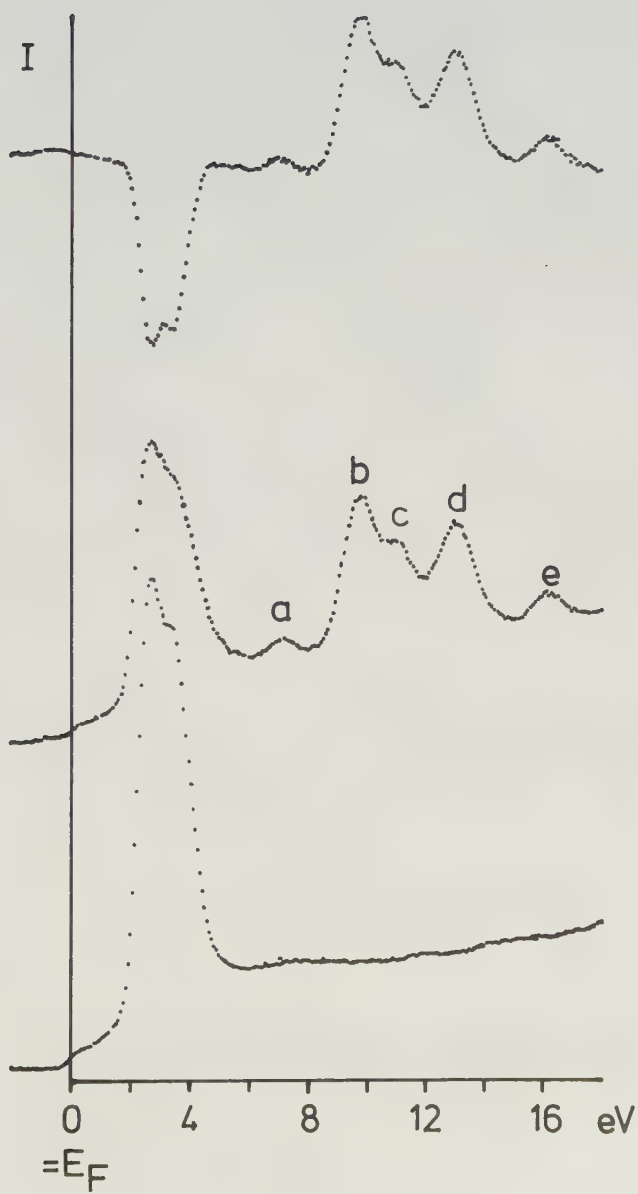
Ni (111) He I



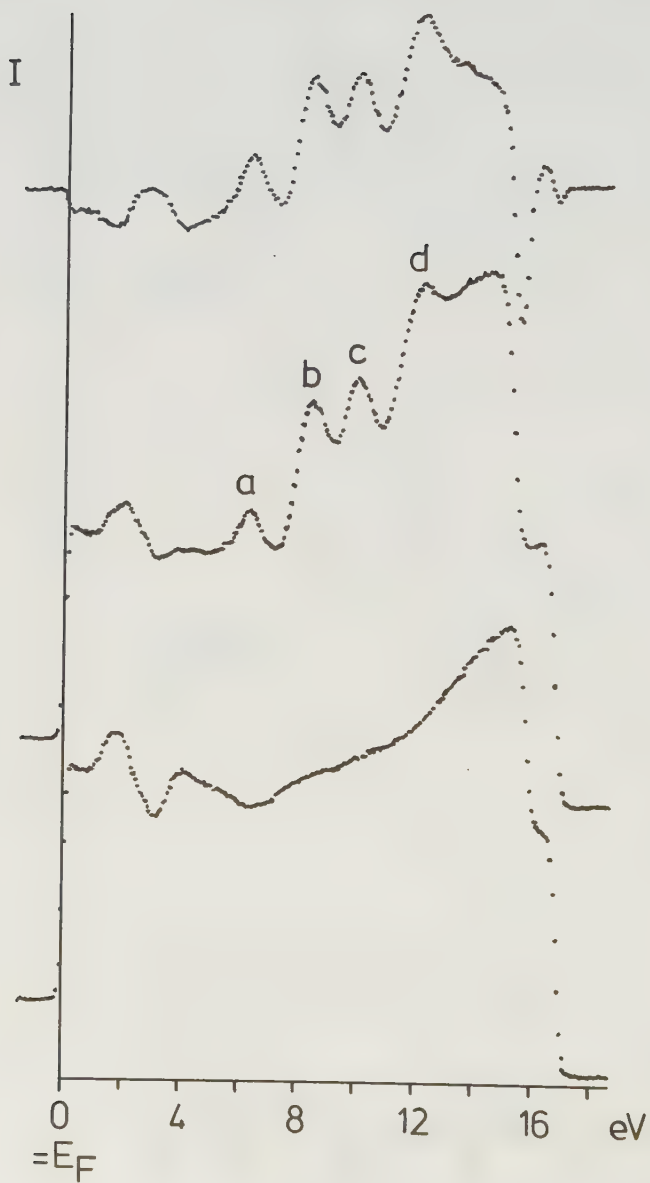
Ni(111) He II



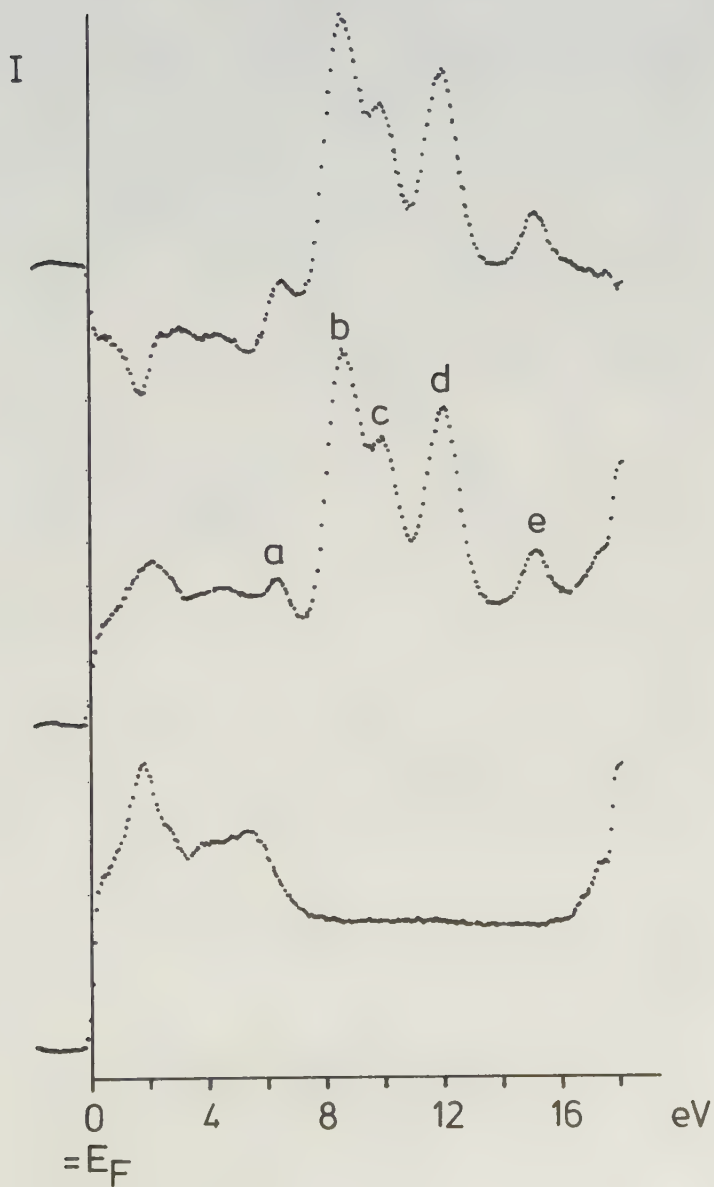
Cu (110) He II



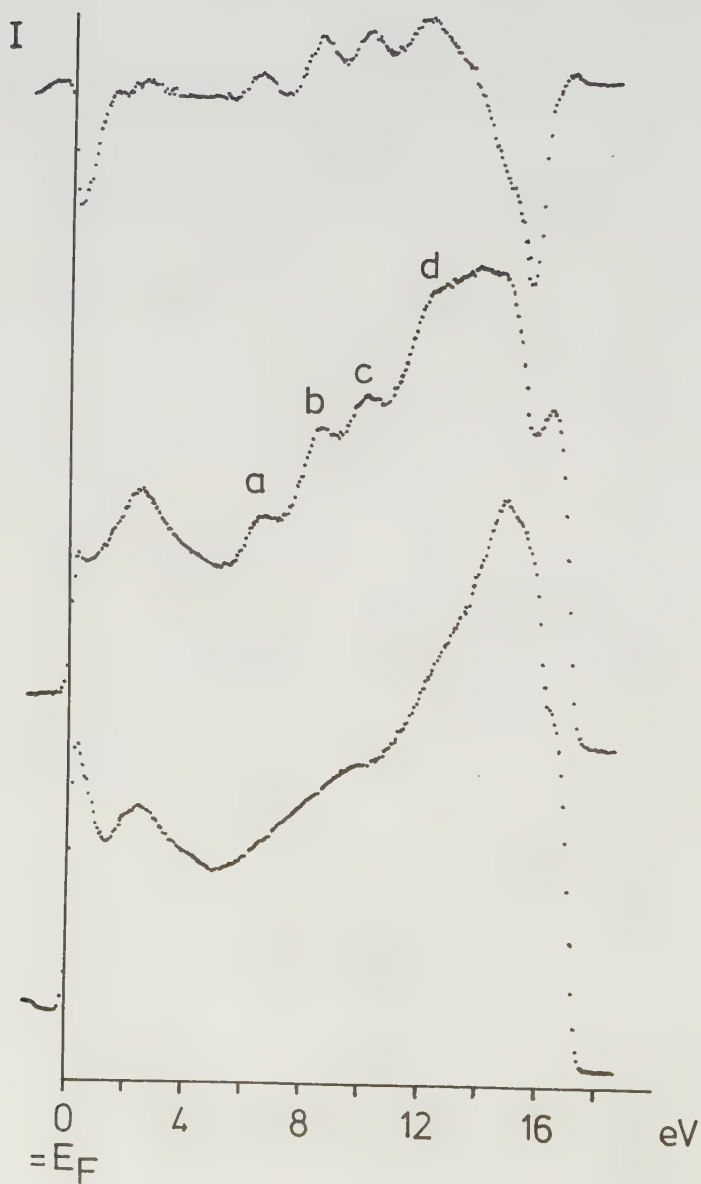
Ru (001) He I



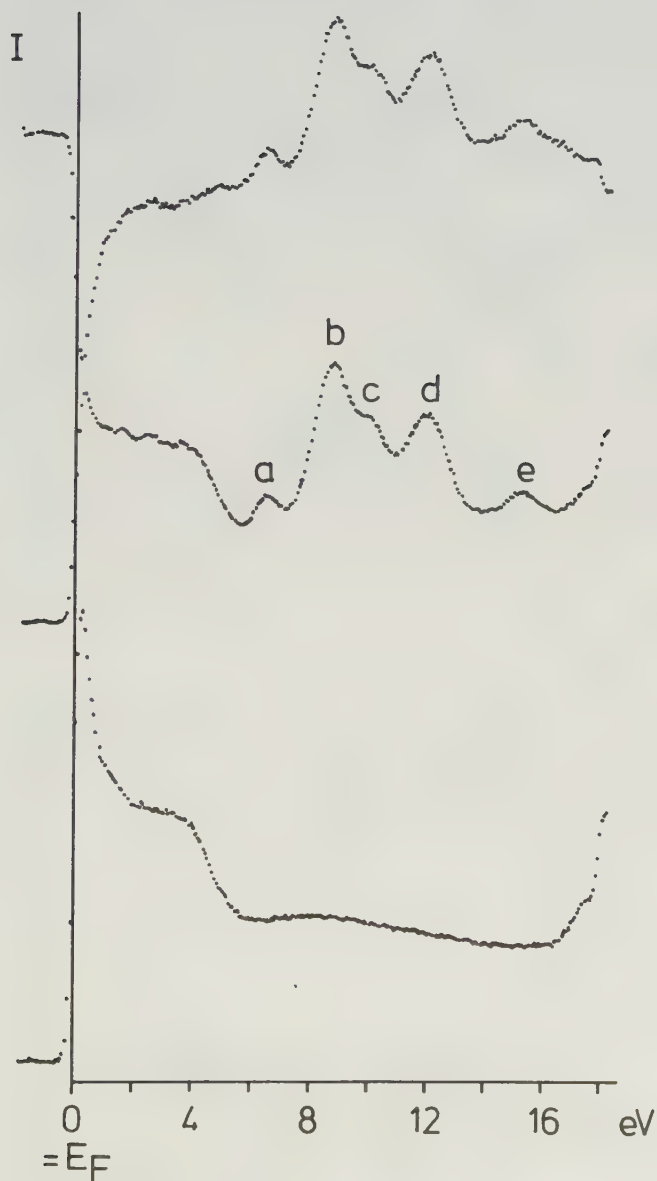
Ru(001) He II



Pd(110) He I



Pd (110) He II



Pd(111) He I

I



Ausfalls-
winkel θ

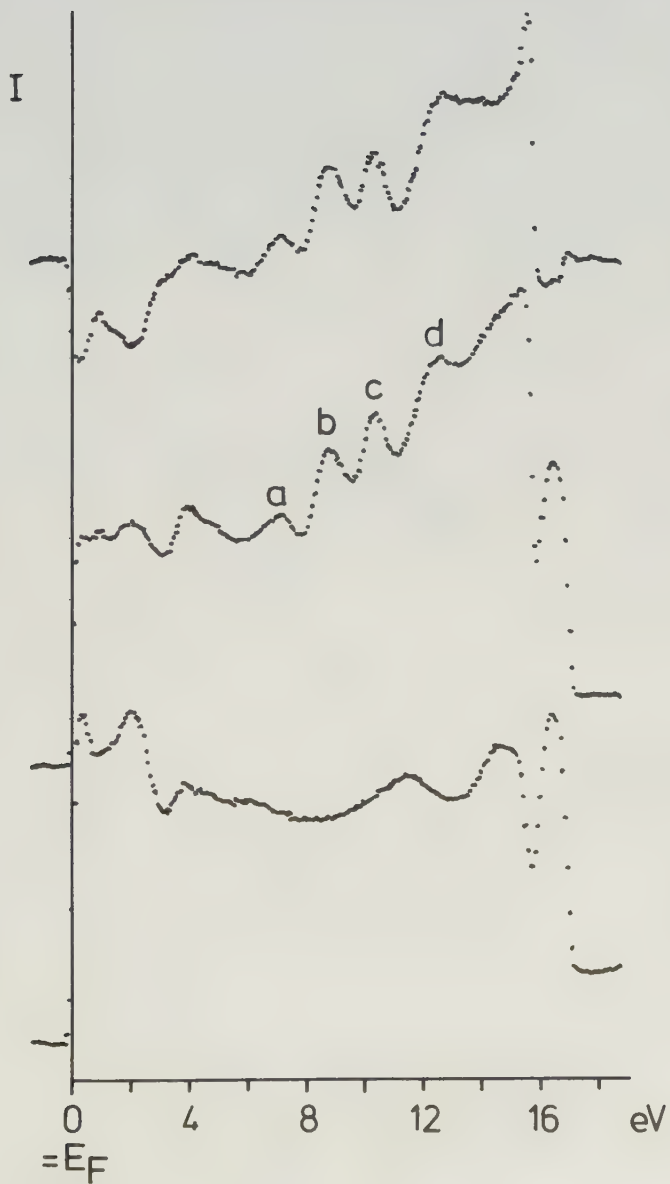
0°

15°

29°

0 4 8 12 16 eV
 $=E_F$

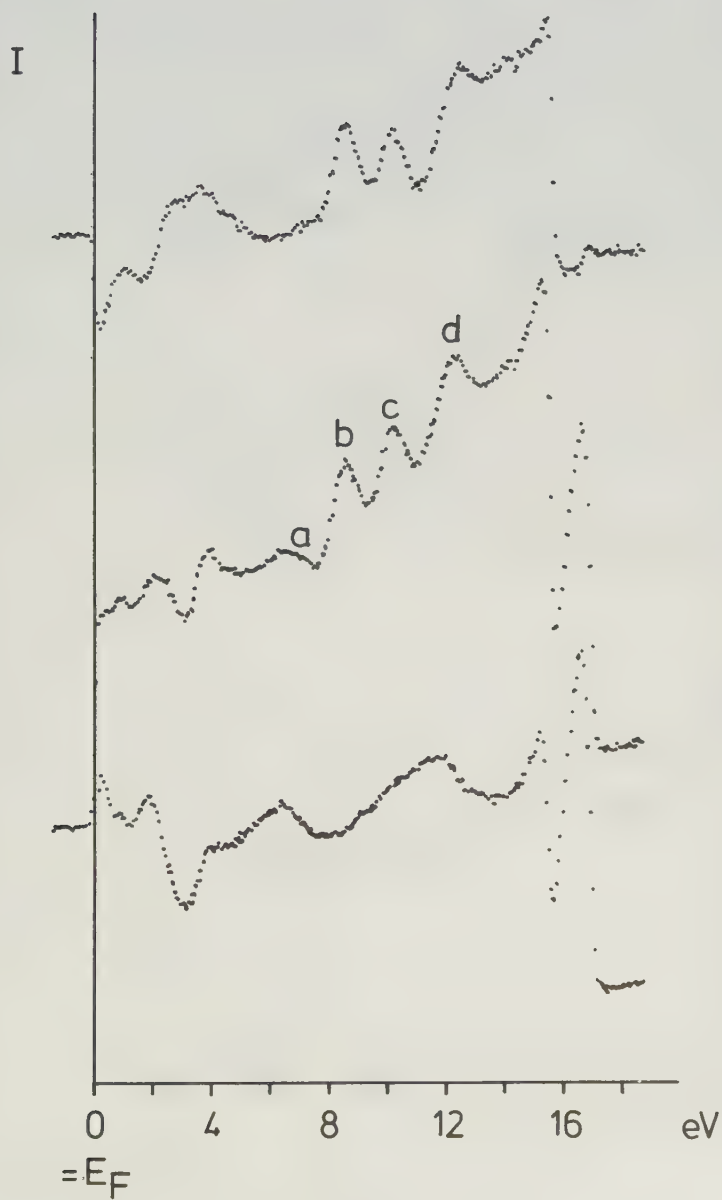
Ir (100) 5x1 He I



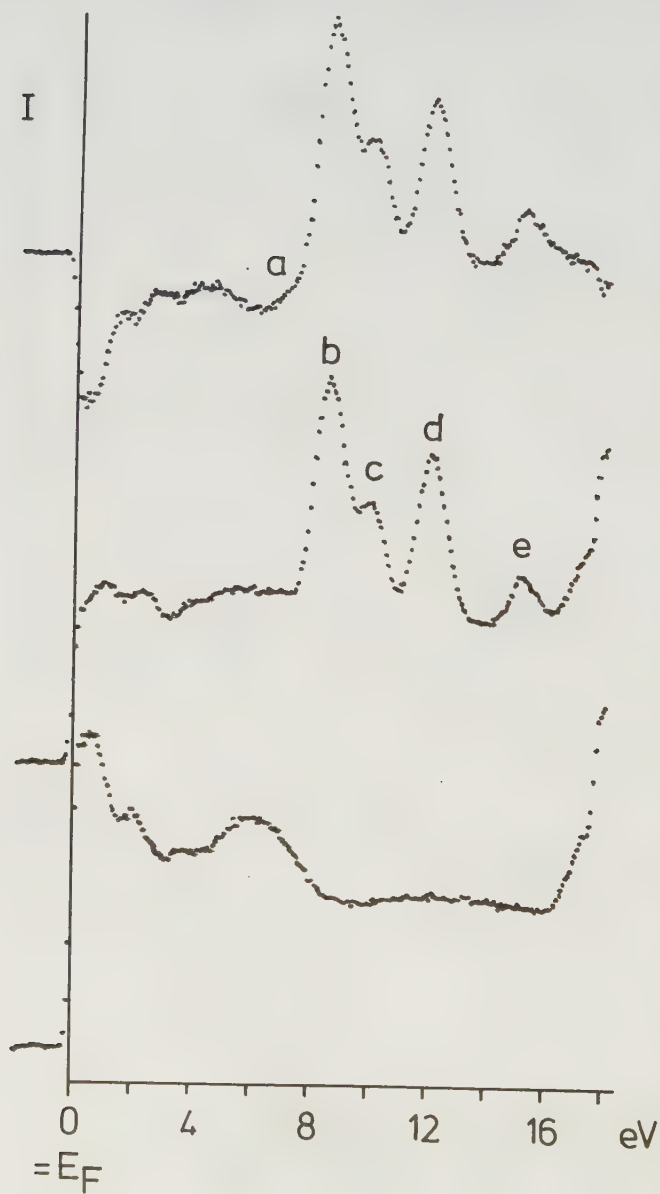
Ir (100) 5×1 He II



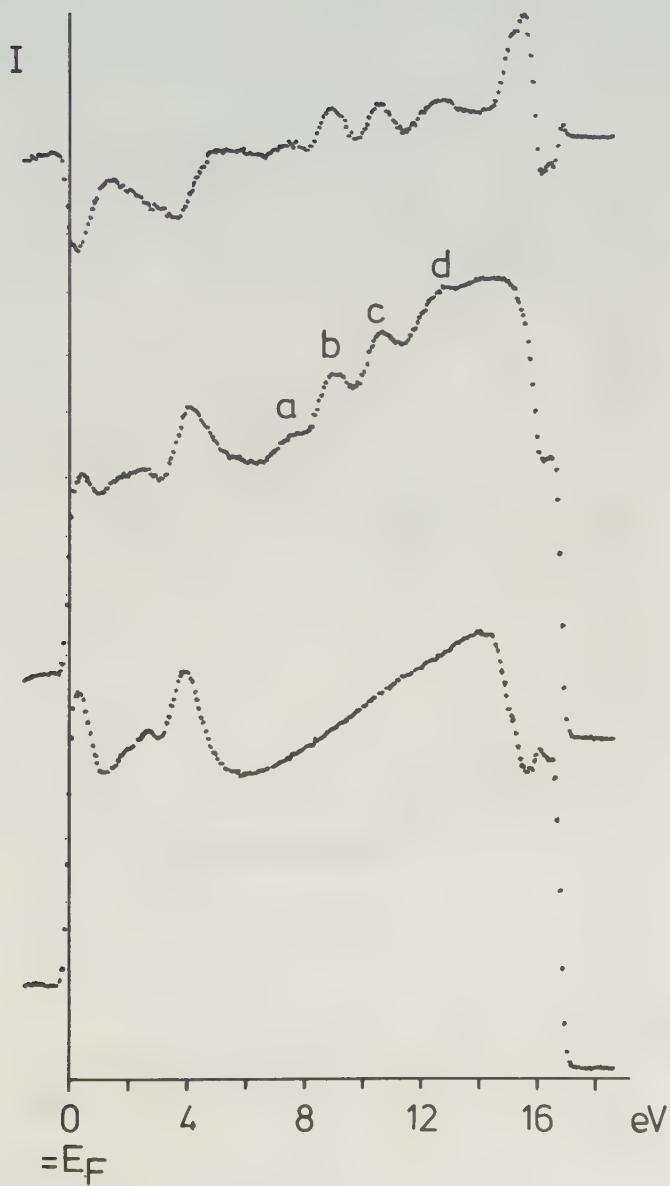
Ir(100) 1×1 He I



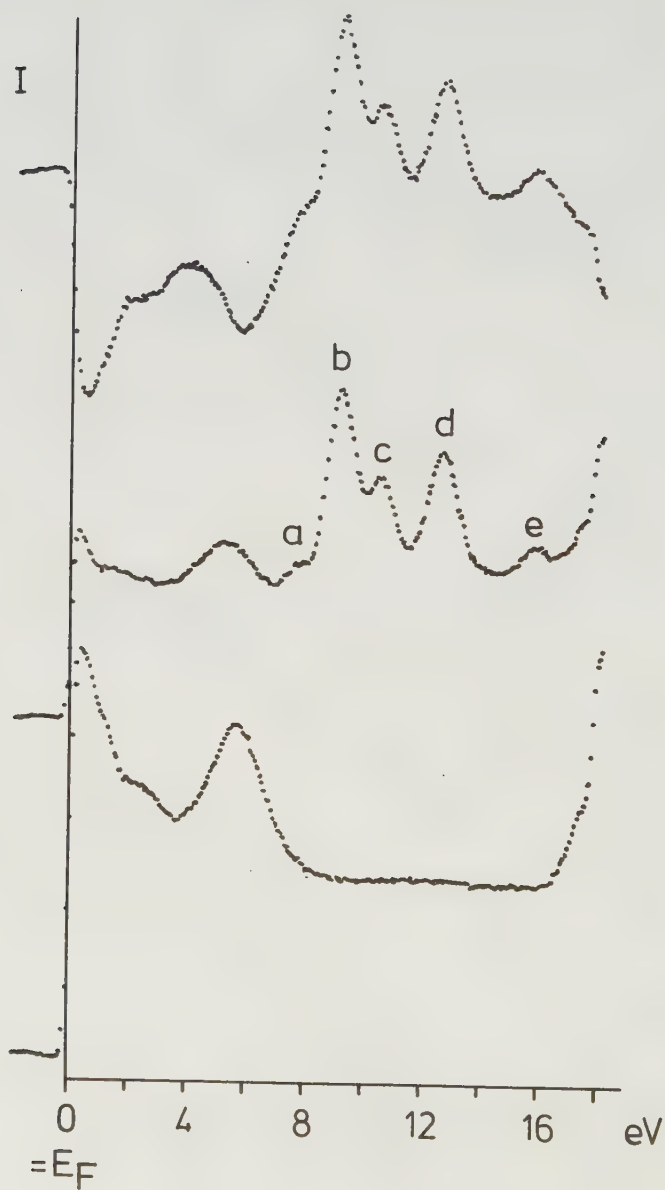
Ir (100) 1x1 He II



Pt (111) He I



Pt (111) He II



Anhang B

Beschreibung des Computerprogramms zur Verarbeitung der
Photoemissionsspektren

UPS UPS UPS UPS UPS UPS UPS UPS UPS UPS UPS UPS UPS UPS UPS UPS UPS UPS UPS UPS

UPS-SPECTROMETER OPERATING PROGRAMME

THIS PROGRAMME ALLOWS RECORDING, MANIPULATING AND PLOTTING OF UPS AND SIMILAR SPECTRA. SEVEN SPECTRA MAY BE SIMULTANEOUSLY KEPT IN THE CORE MEMORY.

THE PROGRAMME IS STARTED WITH:

R UPS

AND IT PROMPTS A \$-SIGN TO INDICATE THAT IT IS READY TO ACCEPT COMMANDS.

THE COMMAND STRING CONSISTS OF A THREE LETTER MNEMONIC FOLLOWED BY MAX. THREE INTEGER NUMBERS OF VALUE 1-9, DEPENDING ON THE MEANING OF THE COMMAND. IF REQUIRED, THE CALLED ROUTINE WILL ASK FOR MORE INFORMATION. AFTER THE EXECUTION OF EACH COMMAND, A \$-SIGN IS TYPED.

IN THE FOLLOWING, THE COMMANDS ARE DESCRIBED.

NOTE: ALL THE COMMANDS THAT CAUSE DISPLAYING OF DATA FIRST CLEAR THE SCREEN, WITH THE EXCEPTION OF 'DIS' AND 'RUN'. SINCE THE DISPLAY BUFFER HOLDS ONLY SEVEN SPECTRA, A 'DIS' OR 'RUN' COMMAND THAT ATTEMPTS TO SHOW AN EIGHTH SPECTRUM WILL FIRST ERASE THE AFOREGOING SEVEN SPECTRA.

\$SCA 60 SCALES AND CLEARS THE DISPLAY; DISPLAY RANGE: 1-90x1,000

\$RUN 2 CALLS THE SWEEP ROUTINE. THE LABEL GIVES THE BUFFER THAT WILL ACCEPT THE SPECTRUM. DEFAULT = 1

TIME:1 DWELL TIME, MAX:2.56 SEC; AFTER THIS LINE THE SWEEP IS STARTED; IF NO TIME IS GIVEN, CONTROL IS RETURNED TO THE MAIN SECTION; THE SWEEP MAY BE ABORTED BY A 'STROKE' ON THE 'RETURN'-KEY OR THE TELETYPE.

TITLE:BIABLA MAX 58 CHARACTERS; IF NO TITLE IS GIVEN, THE SPECTRUM WILL NOT BE RECORDED

NAME:SPECTR FILE NAME MAX 6 CHARACTERS; EXTENSION:DEFAULT .DAT; THE SPECTRUM IS ALWAYS RECORDED ON DXT

\$RUN 1 2 THE SECOND DIGIT IN THE COMMAND STRING, IF GIVEN SPECIFIES THE FRACTION PART OF THE SWEEP RANGE SELECTED ON THE SWEEP CONTROL. (EX.: A NUMBER 2 WILL DECREASE THE SWEEP WIDTH BY ONE-HALF) DEFAULT: 1

\$RUN 1 1 6 THE THIRD DIGIT ALLOWS REPETITIVE SCANS TO BE PERFORMED. IN THE GIVEN CASE, 6 SWEEPS ARE GENERATED, AND THE SPECTRA STORED SUCCESSIVELY IN THE BUFFER 1 THROUGH 6. IN THIS MODE, NO 'TIME' AND 'NAME' ARE ASKED FOR.

\$REA 1	READS A SPECTRUM FROM DISC INTO THE SPECIFIED BUFFER.
NAME:SPECTR	
\$WRI 2	WRITES THE CONTENTS OF THE SPECIFIED BUFFER ON DISC. TITLE:MAX 58 CHARACTERS
TITLE:BLABLA	
NAME:SPECTR	
\$DIS 1 8	DISPLAYS BUFFER 1 WITH INTENSITY 8; DEFAULT INTENSITY = NUMBER OF BUFFER +2 N.B.:IF LIGHTPEN INTERACTION IS PLANNED, DISPLAY ALWAYS WITH MAX. INTENSITY (=8)
\$SHI	ALLOWS SHIFTING OF THE COORDINATE AXES IN ORDER TO FIT THE FERMI LEVEL;THE NEW ORIGIN IS GIVEN BY A LIGHTPEN HIT
\$ADD 1 2 3	SPECTRUM 1 IS ADDED TO SPECTRUM 2 AND THE RESULT IS STORED IN BUFFER 3; IF NO DESTINATION IS GIVEN, THE RESULT WILL BE STORED IN BUFFER 2, AND THE PREVIOUS CONTENTS OF BUFFER 2 ARE LOST
\$SUB 1 2 3	SPECTRUM 2 IS SUBTRACTED FROM SPECTRUM 1 AND THE RESULT STORED IN 3; SEE ALSO ABOVE
\$INC 2 5 1	SPECTRUM 2 IS INCREMENTED BY A CONSTANT VALUE OF 5*1000 AND STORED IN BUFFER 1; IF NO DESTINATION IS GIVEN, THE RESULT WILL BE STORED IN 2
\$INC 1	THIS COMMAND HAS THE EFFECT OF SCALING THE DISPLAY OF SPECTRUM 1 (SAME WITH DEC 1)
\$INC 1 50	THIS IS THE ONLY COMMAND (TOGETHER WITH 'DEC',AND 'SCA')WHERE A TWO-DIGIT NUMBER IS ALLOWED IN THE COMMAND STRING. THIS COMMAND ADDS A PEDESTAL VALUE OF 50,000 TO SPECTRUM 1. NOTE: IF THE RESULT IS TO BE STORED IN BUFFER TWO, THE COMMAND MUST BE: INC 1 502.
\$DEC 2 3 1	SUBTRACTION OF CONSTANT;SEE INC 2 3 1
\$CLR	CLEARs THE SCREEN (AND DISPLAY BUFFERS) WITHOUT SCALING
\$MUL 1 6 3	MULTIPLIES THE CONTENTS OF BUFFER 1 BY 6 AND STORES THE RESULT IN 3; (WITHOUT DESTINATION:1)
\$DIV 1 6 3	DIVIDES THE CONTENTS OF BUFFER 1 BY 6 AND STORES THE RESULT IN 3;(DEFAULT DESTINATION = 1)

\$PEN

ALLOWS LIGHT PEN INTERACTION: A HIT ON A DISPLAY POINT WILL CAUSE PRINTING OF ITS COORDINATES ON TTY

\$INT 3

ALLOWS INTEGRATING OVER PARTS OF SPECTRUM 3; THE INTEGRATION LIMITS MUST BE GIVEN BY LIGHTPEN HITS ON THE (DISPLAYED) SPECTRUM

\$PLO 2

CALLS THE PLOTTING ROUTINE FOR BUFFER 2

SCALE?Y

A Y(ES) ANSWER CAUSES DRAWING OF THE SCALE AXES PRIOR TO PLOTTING. THE ORIGIN OF THE X-AXE WILL BE THE SAME AS SHOWN ON THE DISPLAY (GIVEN BY A 'SH' COMMAND). IF NO ANSWER IS GIVEN (I.E. <CR>), THE PLOTTER WILL DRAW THE SPECTRUM ON THE (ASSUMED) SCALE DRAWN PREVIOUSLY.

SIZE: 5

SPECIFIES THE SIZE IN CM OF THE FIRST SPECTRUM TO BE PLOTTED.

OFFSET: 4

SPECIFIES THE VERTICAL DISPLACEMENT OF SUCCESSIVE SPECTRA IN CM. PLOTTING STARTS AFTER THIS LINE AND MAY BE ABORTED BY A STROKE ON THE TTY-'RETURN' KEY.

\$PLO 1 6

ALLOWS SUCCESSIVE PLOTTING OF SPECTRA 1 THROUGH 6. NOTE: 'PLO 6 1' IS ALSO VALID.

\$NOR 1 2

NORMALIZES SPECTRUM 1 RELATIVELY TO SPECTRUM 2

\$TIT

PRINTS THE TITLES OF THE SPECTRA (WITH THE EXTENSION .DAT)RECORDED ON DX1

\$COR 2

ALLOWS THE CORRECTION OF COMMENTS OF RECORDED SPECTRA. THE LABEL SPECIFIES THE BUFFER INTO WHICH THE SPECTRUM IS READ. DEFAULT: 1

NAME:

TITLE:

THE NEW COMMENT IS ENTERED HERE.

\$MOV 2 4

MOVES THE CONTENT OF BUFFER 2 TO BUFFER 4. THE CONTENT OF BUFFER 2 IS PRESERVED. (CONVENIENT FOR PLOTTING: SEE 'PLO')

\$CUT 1 9

CUTS OFF THE SUPERFLUOUS PEDESTAL OF SPECTRUM 1. THE SECOND (OPTIONAL) DIGIT SPECIFIES THE PERCENTAGE OF THE PEDESTAL THAT MAY REMAIN.

\$FIT 1

ALLOWS FITTING OF SPECTRUM 1 TO THE ORIGIN OF THE SCALE AS SHOWN ON THE DISPLAY. THE DESIRED NEW ORIGIN OF THE SPECTRUM IS GIVEN BY A LIGHT-PEN HIT ON THE (DISPLAYED) SPECTRUM.

Lebenslauf

22. Dezember 1950 geboren in Luxemburg als Sohn des Dipl.-Chemikers Eugène Nitschké und dessen Ehefrau, der Gymnasiallehrerin Simone, geb. Hansen
- 1956 - 1962 Grundschule in Luxemburg
- 1962 - 1969 Besuch des Großherzoglichen Athendäums in Luxemburg
- Juli.1969 Abitur
- Oktober 1969 Immatrikulation an der Ludwig-Maximilians-Universität in München, Fachrichtung Chemie
- April 1972 Diplom-Vorprüfung an der LMU München
- Juli 1974 mündliche Diplomhauptprüfung an der LMU München
- September 1974 Beginn der Diplomarbeit bei Prof. Dr. G. Binsch am Lehrstuhl für theoretische organische Chemie der LMU München
1. März 1976 Diplom für Chemie der LMU München
- März 1976 Beginn der Arbeit zu einer Dissertation unter der Leitung von Prof. Dr. G. Ertl am Physikalisch-Chemischen Institut der LMU München

